

Б. АРХАНГЕЛЬСКИЙ

678  
Д-871

# ИНГРЕДИЕНТЫ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Часть I

## МИНЕРАЛЬНЫЕ ИНГРЕДИЕНТЫ

УДК. 1936 Г. I

1944 г.



Центральная Библиотека  
Им. В. И. Ленина



ГОСХИМТЕХИЗДАТ  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1932

КНИГОХРАНИЛИЩ  
ОБЛ. ОБЪЕКТОВ  
СВЕРДЛОВСКОЕ

52322

678

X 14, 3 (4), 3





## ПРЕДИСЛОВИЕ

Мне хотелось бы, чтобы читатель, которому придется пользоваться моей книгой, не искал бы в ней того, что не соответствует ее заглавию. Это—книга о веществах, применяемых в резиновых смесях, но совсем не о самих смесях. Рецептуры и всех вопросов, связанных с ней, я не касаюсь вовсе. Эта книга—отражение курса, который я веду в Ленинградском техникуме резиновой промышленности. Следовательно, это прежде всего пособие для слушателей техникума.

С другой стороны, я надеюсь, что моя книга, несмотря на очень элементарное изложение, будет не совсем бесполезна для студентов высших учебных заведений, впервые проходящих практику на резиновых заводах, а также и молодых вновь поступающих в заводские лаборатории лаборантов. Руководство лабораторной работой тех и других на заводе в течение нескольких лет укрепляет во мне высказанную выше надежду.

Я совсем не собирался исчерпать в своей книге все или хотя бы большую часть тех замечаний и указаний, которые рассеяны по всей молодой, но уже обширной литературе, главным образом иностранной, по разбираемому вопросу. Точнее говоря, я не сделал в этом отношении даже ни малейшей попытки. Главная причина здесь та, что никакая литература по какой-либо другой специальной отрасли техники не богата так фантастикой, не обоснованными или очень слабо обоснованными теориями и выводами из отдельных опытов, как литература по каучуку и резине. Кроме того, мнения даже авторитетных ученых и солидных исследователей в этой области, а равным образом и признанных практиков-производственников по одному и тому же вопросу—достаточно часто в корне расходятся. Поэтому, отнюдь не задаваясь целью примирять, согласовывать и расшифровывать такие взгляды, я попытался посылить выразить те взгляды и убеждения, которые сложились у меня за мое почти четырехлетнее заведывание Сырьевой секцией Центральной лаборатории „Кр. Треугольника“.

Другое мое горячее желание — заинтересовать предметом. Мне хотелось бы, чтобы молодые техники, изучая предмет, вынесли убеждение в необходимости не ограни-

чиваться поверхностным знакомством с внешними признаками и свойствами заводского сырья, а поняли бы, что нужно глубокое знание и постоянное продумывание. Ведь квалифицированному резинщику придется работать над стабилизацией сложных коллоидных систем. Творческая инициатива, планомерность и реальная эффективность работы могут быть достигнуты только знанием и умением им пользоваться. Молодому технику дается основная зарядка в виде общих положений физики и химии, специальных курсов физической и коллоидной химии и специфического курса ингредиентов резиновых смесей. Курс резинового производства и непрерывная производственная практика объединяют все это. Нужно приобрести умение всем этим пользоваться. В этом задача технического образования.

Я старался, чтобы изложение повсюду было ясно и доказательно. Удалось мне это или нет, — пусть судит читатель.

Желая беспристрастной критики своего труда, я хотел бы, чтобы читатель не забыл, что труд этот представляет собою в сущности первую попытку систематического и критического описания главного сырья резиновых заводов, исключая каучук и продукты переработки резины.

Все указания будут приняты мною с глубокой благодарностью. Имеющая выйти из печати вслед за этой вторая часть книги будет заключать описание органических ингредиентов резиновых смесей.

*Б. Архангельский*

г. Слуцк  
(б. Павловск)  
июль 1931 г.



## ВВЕДЕНИЕ

Совокупность углеводов общей формулы  $(C_5H_8)_x$ , являющаяся веществом, известным под именем каучука, представляет собою коллоидную систему, строго говоря, многофазную, так как в эту систему, кроме основных углеводов каучука, включены, правда в незначительном количестве, различные смолы, протеины (белковые вещества), сахара и соли.

В каучук, как известно, может быть введено весьма большое количество разнообразных веществ, при чем эти вещества при соблюдении известных условий очень хорошо удерживаются им, т. е. с первоначальной коллоидной системой каучука образуют новую сложную и достаточно прочную систему.

Не будет преувеличением сказать, что в настоящее время каучук сам по себе представляет очень незначительную ценность, даже если к нему добавить серы и рассматривать вулканизированный каучук. Только многочисленные и разнохарактерные вещества, искусственно вводимые в каучук, позволили ему занять такое выдающееся положение в современной мировой экономике, когда в сущности ни одна отрасль промышленности, ни одна сторона общегосударственной и частной жизни не может обойтись без изделий из резины.

### Основные требования, предъявляемые к порошкообразным ингредиентам

Давно подмечено, что эти вводимые в каучук вещества могут служить не только простыми наполнителями, т. е. не только уменьшают относительный расход каучука на выделку какого-либо изделия, но и чрезвычайно повышают ценность изделия как такового, придавая ему более высокие механические свойства, например, увеличивая прочность на разрыв, на стирание и т. п.

В. Гир в своей известной книге приводит очень яркие и показательные цифровые данные о влиянии различных примесей к каучуку на механические свойства резины. Он сравнивает количество единиц энергии (в футо-фунтах),



которые могут быть запасены в резине в случае разного состава смеси. Так, вулканизованная смесь каучука и серы позволяет скопить в себе 3186 единиц (футо-фунтов) энергии; подмесь ускорителя дает 7633 единицы энергии; добавление ко всему этому цинковых белил дает уже 7988; наконец, если ко всему предыдущему прибавить газовой сажи, то можно накопить 14887 единиц энергии.

Во всем этом наравне с качественной стороной (какие материалы) обязательна и количественная сторона (сколько какого материала), но это уже относится к составлению рецептов, что входит в специальный курс технологии каучука.

Однако, как упомянуто выше, все это может быть достигнуто лишь при соблюдении известных условий, которым должны удовлетворять вводимые в каучук материалы.

Таковыми условиями являются следующие два, которые можно считать основными для порошкообразных ингредиентов:

- 1) тонкость раздробления и
- 2) смачиваемость каучуком.

В отношении первого из этих условий необходимо добавить, что не только величина частиц порошка играет выдающуюся роль, но и форма их. Так, например, острые, колющие частицы непригодны, равно как и частицы сильно удлинённые; первые могут обусловить проколы в готовом изделии, вторые сообщают резине волокнистость.

Что же касается собственно размера частиц, то, естественно прочная система их с коллоидом каучука может образоваться лишь при условии достаточной тонкости их. Хотя, как известно, и нельзя дать резких пределов для размера частиц в коллоидном состоянии системы, но все же размеры частиц коллоидных систем принимаются от  $0,1 \mu$  до  $1 \mu$  ( $\mu = 10^{-6}$  м и называется микроном;  $\mu\mu = 10^{-12}$  м и называется микромикроном). Поэтому чем ближе размеры частиц вводимых в каучук ингредиентов к указанным размерам, тем прочнее образующаяся новая сложная система.

Хорошая смачиваемость каучуком есть также фактор, обуславливающий прочность системы. В самом деле, когда система каучук плюс ингредиенты путем вулканизации приводится в стабильное состояние и начинает в виде того или другого изделия служить для определенных целей, то при деформациях изделия (напр., попеременное растяжение и сжатие) каучук отлипает от частиц введенных в него примесей, система перестает быть сплошной, и ее механические свойства падают до полного обесценивания изделия.

К этим двум основным условиям можно добавить третье.

- 3) Отсутствие электролитов, дающих значительное количество водородных ионов.



**Кислотность.** Таким образом должны отсутствовать все более или менее сильные кислоты, преимущественно минеральные; не должно быть также и растворимых в воде солей этих последних кислот.

Это положение особенно рельефно можно иллюстрировать на примере латекса, как известно, очень чувствительного к водородным ионам; эти, последние заряжены положительно, тогда как частицы каучука, диспергированные в сыворотке млечного сока, несут отрицательные заряды, и в результате нейтрализации противоположных зарядов мы имеем нарушение коллоидной системы латекса и коагуляцию каучука. Возможно, что аналогичный процесс происходит и в резине, так как сам каучук, как выше упомянуто, безразлично, в виде ли плантационных листов или слоистых шаров дикого „Рага“,—представляет собою многофазную коллоидную систему.

**Кислотность и ускорители.** Нельзя не отметить также и того обстоятельства, что вводимые ныне во все резиновые смеси ускорители как все неорганические (известь, глет, свинцовые белила), так и большинство органических (дифенилгуанидин, альдегидаммиак)—суть вещества основного характера и, следовательно, соприкосновение их с веществами, химически противоположными, не может не отразиться на их свойствах и действии.

Отмеченные два основных фактора—тонкость раздробления (помола) и смачиваемость каучуком, а также и третий фактор—отсутствие кислотности—представляют собою свойства, присущие тому материалу, тем химикалиям, которые поступают на резиновые заводы, и с которыми эти заводы не имеют иной возможности бороться, как только браковать их.

**Влажность.** Есть еще одно имеющее значение свойство сырья, потребляемого резиновой промышленностью,—свойство, так сказать, переменного характера, это—влажность.

Как правило, влажность ингредиентов резиновых смесей (сырья) в высшей степени нежелательна, а в большинстве случаев и совершенно недопустима. Влажность, переходящая известные границы, обеспечивает пористость резиновых изделий и, проявляясь в наиболее резкой форме, вызывает образование пузырей.

**Причины образования пор и пузырей.** Понятно, почему влага обуславливает вышеотмеченный эффект. Мельчайшие капельки воды равномерно распределяются во время процесса „крашения“ по всей массе бэча. Далее, во время вулканизации, средняя температура которой колеблется в пределах 135—145° Ц, т. е. значительно выше точки кипения воды, или в случае вулканизации без давления (напр., „галошные печи“) влага, включенная в невулкани-



зованную еще резину, превращается в пар или значительно расширяется (в котлах, прессах, формах). И в том, и в другом случае будем иметь поры, пузыри, свищи и т. п. явления брака. Здесь можно найти некоторые сходные черты с мыльной пеной, если невулканизованную резину уподобить мыльному раствору, а влагу—воздуху. По мере вдувания в мыльный раствор воздуха над ним появляется шапка все растущих пузырей,—это похоже на поры вулканизата; иногда один из таких пузырей начинает расти значительно быстрее других и вдруг вылезает из общей массы,—это похоже на пузырь вулканизата. Ограничивающая мыльные пузыри тонкая пленка мыльного раствора, конечно, не может быть стабилизирована, но пленку резины вулканизация стабилизирует, и по окончании процесса вулканизации мы будем иметь изделие—вулканизат с зафиксированной пористой или пузыристой структурой<sup>1)</sup>.

Известны случаи, как бы противоречащие обрисованному общему положению, а именно, когда в резиновые смеси вводились порошки (часто называемые, особенно, в иностранной литературе, пигментами) с влажностью, значительно превышавшей допускаемую техническими нормами резиновой промышленности, и ни пузырей, ни даже простой пористости в готовом вулканизате обнаружить было нельзя. Однако с достаточной уверенностью можно признать, что дело тут вовсе не в исключении из общего правила. Крашение в этих случаях велось на чрезмерно горячих вальцах, и затем резина пропусклась также на чрезмерно горячем каландре с узкой щелью между валами. Таким образом здесь были все условия для удаления влаги путем испарения, в ущерб, правда, общему качеству резины.

Происхождение влажности в сырье. Каково же происхождение влажности в сырье, главным образом порошкообразном? По характеру происхождения влага материалов может быть:

1) Сопутствующая естественным залеганиям материалов в природе. Одни ископаемые в большей степени пронизаны почвенной влагой и лучше ее удерживают, другие—по характеру залегания имеют влаги значительно меньше и легко отдают ее.

К первым можно отнести глины, в частности, каолин, мел, некоторые земляные, главным образом железные краски (охры, умбры, мумии), в меньшей степени гипс, тяжелый шпат или барит.

Ко вторым—слюду, тальк и др.

---

<sup>1)</sup> Само собою разумеется, в этой книге не место рассматривать такие причины образования пузырей, как, например, плохая прикатка.



2) Кристаллизационная, например,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — гипс и др.

3) Гидратная, входящая в состав гидратов окисей,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; сюда же можно отнести ту влагу, которая получается при разрушении основных солей, напр., основная углемагниева соль (так называемая магнезия „альба“)  $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  или, иначе  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$  и др.

4) Гигроскопическая — это влага, присущая всем вообще веществам в большей или меньшей степени в зависимости от их природы. Если сравнивать однородные вещества, то, как правило, в порошкообразном состоянии их гигроскопичность, т. е. способность притягивать на свою поверхность влагу, выше, чем в том случае, когда они находятся в крупных кусках. Это и понятно, так как гигроскопическая влага оседает на поверхности, а поверхность вещества в порошкообразном состоянии во много раз больше поверхности одного или нескольких крупных его кусков при одинаковом, конечно, весе.

Некоторые вещества настолько гигроскопичны, напр., хлористый кальций, хлористый цинк и др., что расплываются на воздухе. Сущность этого процесса заключается в том, что притягиваемая такими веществами влага сначала переходит в кристаллизационную, после чего соль начинает растворяться в новых порциях гигроскопической воды.

Иногда переход гигроскопической влаги в кристаллизационную совершается без последующего расплывания кристаллов; например, обезвоженный медный купорос белого цвета и состава  $\text{CuSO}_4$  на воздухе постепенно синее, переходя в кристаллическое видоизменение состава  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

5) Наконец, случайная вода, происходящая или от подмочки материалов или от плохой и небрежной выработки; сюда же относится сырая тара, например: гигроскопический материал, упакованный в бочку из свежего дерева, неминуемо приобретает лишнюю влагу иногда настолько, что это может послужить причиной его браковки.

Отметив основные общие требования, предъявляемые к ингредиентам резиновых смесей, перейдем к более детальному рассмотрению главных из них, руководствуясь такой классификацией их, которая наряду с достаточной определенностью представляла бы известные удобства при систематическом изучении предмета.

### Классификация ингредиентов резиновых смесей

Ингредиенты эти можно разделить на две большие группы:

Группа I. Минеральные (неорганические) ингредиенты резиновых смесей (часть I) и

Группа II. Органические ингредиенты резиновых смесей (часть II).

Здесь же приводим классификацию ингредиентов резиновых смесей, предложенную проф. Б. В. Бызовым:

- I. Каучук, регенерат.
- II. Вулканизаторы.
- III. Ускорители.
- IV. Усилители.
- V. Смягчители.
- VI. Красители.
- VII. Наполнители.
- VIII. Антиокислители или стабилизаторы, или, по Kirchhoff, консерваторы.

При элементарном изложении предмета, главным образом с учебной целью, мы не могли взять приведенную классификацию как план развертывания предмета, а предпочли взятую нами схему без какого-либо притязания на создание классификации просто потому, что наша схема ведет с достаточной постепенностью от более легкого к более трудному. Это очень облегчает изучение и ни в малейшей степени не искажает смысла содержания.

Настоящая книга посвящена первой группе, т. е. минеральным (неорганическим) ингредиентам резиновых смесей.

Материалы этой группы могут быть разделены на следующие подгруппы:

- I. Вулканизаторы: сера и полухлористая сера.
  - II. Наполнители и подсобные материалы (для шлифования, пудрения, промазки и т. п.): мел, барит, гипс, каолин, тальк, молотая слюда, инфузорная земля, пемза и т. п.
  - III. Активные наполнители и ускорители: цинковые белила, магнезия жженая (уста), магнезия углекислая (альба), свинцовый глет, свинцовые белила, едкий натр, известь, сода, каолин.
  - IV. Краски: литопон, железные краски (умбра, охра, мумия и другие), киноварь ртутная и искусственная, сернистая сурьма, прочие краски.
  - V. Вещества специального назначения: углеаммонийная соль, нашатырь, азотистонатриевая соль.
-



## ГЛАВА I

### ВУЛКАНИЗАТОРЫ

#### Сера

Сера встречается в природе как в самородном состоянии, так и в виде химических соединений с многими элементами.

**Самородная сера.** Самородная сера — минерал обычно желтого цвета, который однако в зависимости от примесей может меняться, приобретая различные оттенки: зеленоватые, красноватые и другие, делаясь иногда даже почти черным. Самородная сера бывает в виде отдельных довольно крупных кристаллов, иногда совсем прозрачных, иногда только просвечивающих, бывает и в виде зернистых масс — конгломератов кристаллического строения, встречается и в виде аморфного порошка.

**Связанная сера.** В химически связанном состоянии сера встречается в природе главным образом в виде солей сероводородной кислоты — это сернистые металлы (в природном состоянии известные под именем колчеданов, блесков, обманок) а при серной кислоте — это сернокислые соли.

Из числа первых можно указать: диморфное двусернистое железо  $\text{FeS}_2$ , называемое пиритом, когда оно образует кристаллы правильной (кубической) системы, и марказитом, когда его кристаллы ромбической системы; сернистый цинк  $\text{ZnS}$ , называемый цинковой обманкой, сернистая ртуть или киноварь  $\text{HgS}$ , сернистый свинец  $\text{PbS}$ , образующий минерал свинцовый блеск или галенит; сернистая медь  $\text{Cu}_2\text{S}$ , образующая медный блеск и с железом медный колчедан  $\text{CuFeS}_2$ , сернистая сурьма  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , образующая минерал сурьмяный блеск или стибнит и многие другие.

Из природных солей серной кислоты напомним барит или тяжелый шпат  $\text{BaSO}_4$ , гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; ангидрит  $\text{CaSO}_4$ .

**Исходный материал для получения торговых сортов серы.** Для промышленного получения серы в виде различных существующих торговых марок до сих пор имеет значение почти исключительно самородная сера.

**Месторождения самородной серы.** Главнейшими месторождениями самородной серы являются американские и итальянские.

Американские месторождения сосредоточены почти исключительно в штатах Техас и Луизиана; только эти два штата доставляют 99,5% всей добычи САСШ и 75% мировой добычи <sup>1)</sup>).

Добыча серы в этих районах сосредоточена в руках трех компаний, которые теперь могут добывать от 7 до 9 тысяч тонн в день.

Залежи серы были открыты в Америке еще в 1865 году, когда закладывались пробные буровые скважины на нефть, но как мировой поставщик серы Америка смогла выступить лишь с 1905 года. Причина этого заключается в том, что залежи серы расположены на глубине 150—320 метров и ниже водоносных песков, почему прокладка шахт встречала почти непреодолимые трудности.

Дело однако совершенно изменилось, когда был введен изобретенный Н. Frasch'ом способ выплавки серы в самих местах залегания и затем выдавливания расплавленной серы на поверхность земли.

Способ Н. Frasch'а добычи серы в Америке. В самых коротких чертах сущность способа Н. Frasch'а заключается в следующем. В буровую скважину закладываются три вдвинутые одна в другую трубы так, что между ними остается свободное кольцевое пространство. Трубы покрыты алюминием. В пространство между внешней и средней трубой нагнетается под давлением перегретая до 168°Ц вода, которая, распространяясь по пористой породе, содержащей серу, расплавляет собирающуюся в жидком виде у забоя серу. По центральной трубе также под давлением нагнетается горячий воздух, который и вытесняет серу на земную поверхность. Здесь расплавленную серу заставляют течь в громадные деревянные ящики, вмещающие до 100—150 тысяч тонн серы. Естественно, застывание таких колоссальных масс серы идет очень медленно и требует до 2 месяцев, а иногда и больше. С другой стороны, когда такие „кирпичи“ застынут, их приходится дробить, что вызывает большие накладные расходы. Поэтому теперь все больше находит применение способ, по которому расплавленную серу выпускают слоями определенной тонкости на ленту конвейера, где сера быстро застывает, а на тонкий слой застывшей серы вновь выпускается расплавленная.

---

<sup>1)</sup> Цифры заимствованы из издания КЕПС'а № 59. Сера. 1926 г.



Таким образом можно получить слоистые куски („пироги“ или „кэки“) любой толщины, которые легко раскалываются без особых приспособлений и расходов.

Добытая по способу Н. F r a s c h'a сера чрезвычайно чиста, содержание S в ней доходит до 99,90%.

Итальянские месторождения сосредоточены в Сицилии и занимают площадь около 800 км<sup>2</sup>. Выплавка производится в больших „калькаронах“, которые представляют собою кучи, покрытые негорючим материалом, размером от 200 до 700 м<sup>3</sup>. Кучи зажигают сверху, используя таким образом теплоту горения части серы для выплавки остальной части. Выплавка продолжается приблизительно от 1 до 3 месяцев, в зависимости от размеров калькарон.

Значительные потери серы, выплавленной по этому способу, а также отравление окрестного воздуха сернистым ангидридом (SO<sub>2</sub>) заставили искать более усовершенствованных способов ее добычи. Из таких способов наибольшее распространение получили печи Ж и л я с закрытыми камерами и обогревом при помощи кокса и выплавка перегретым паром, но этот последний способ при наличии мелкой или глинистой руды не пригоден, в виду чего еще в 1896 г. К. П а т к а н о в предложил пользоваться для такой руды не перегретым паром, а перегретой водой. Результат действительно оказался удовлетворительным, так как вода смачивала породу и препятствовала выплавленной сере цементировать ее. Теперь в Италии значительно больше половины серы выплавляется при помощи печей Ж и л я, на долю же калькаронного способа остается меньше 30%.

**Второстепенные месторождения.** Из других стран, добывающих серу, но в масштабе, несравнимом с первыми двумя, можно назвать Японию, Испанию и Чили.

**Месторождения серы в СССР.** Добыча серы в дореволюционной России носила чисто кустарный характер и по своим размерам была ничтожна. Мы всегда жили и живем еще и в настоящее время значительным ввозом серы. Главнейшие причины такого положения, вероятно, следующие:

1. Недостаточная разведанность месторождений серы и случайный по большей части характер производившихся разведок. Систематичность и строго научная постановка в этом деле начала проводиться, собственно говоря, только со времени экспедиций академика А. Е. Ф е р с м а н а в пустыню Кара-кумы, т. е. начиная с конца 1925 года.

2. Отдаленность разведанных месторождений от населенных пунктов и железных дорог.

3. Характер самих залегающих серы. Сера обычно аморфная, тесно перемешанная с глинистой породой почти одинакового удельного веса с серой.



Однако такое положение с нашей серодобывающей промышленностью дальше терпимо быть не может, и вопрос о ее создании и развитии поставлен в порядок дня.

Отдельных указаний на самородную серу в самых различных районах имеется очень много, но до сих пор отмечены, как имеющие некоторое промышленное значение, следующие месторождения самородной серы <sup>1)</sup>.

1. Аварские месторождения в Дагестане (Кхиутский рудник и др.)

2. Ферганское месторождение Шор-су, близ Коканда.

3. Айдинское и Каракумское месторождения в Закаспийском крае и

4. Чекур-Кояшское месторождение в Крыму.

1. Сера Аварских месторождений находится в породе в виде крупнокристаллических включений, что позволяет легко сортировать руду и дает возможность применять для выплавки серы обычные способы. Содержание серы в руде колеблется в широких пределах, именно от 10 до 70%.

2. Ферганское месторождение включает серу тоже кристаллического строения, что в связи с ее легкой отделяемостью от породы дает возможность без особых затруднений выплавлять ее. Зато в этом месторождении сера встречается часто черного цвета, вследствие загрязнения асфальтообразными веществами (так наз. битумами). Запас серы в Ферганском месторождении считают порядка нескольких сотен тысяч тонн.

3. Закаспийские месторождения, в частности Каракумское и Айдинское, содержат серу в аморфном виде. Извлечение такой серы из руды дело довольно сложное. Как самый запас серы, так и ее среднее содержание в руде по видимому еще далеко недостаточно выяснены.

4. Чекур-Кояшское месторождение серы, близ г. Керчи, хотя и выгодно расположено в смысле транспорта и снабжения топливом, но содержит серу аморфную и вдобавок тесно перемешанную с глиной. Среднее содержание серы в руде, по последним данным, ок. 16%, а общий запас, по видимому едва ли превышает 60—80 тысяч тонн.

**Происхождение самородной серы.** Самородная сера бывает главным образом, или вулканического происхождения или представляет собою продукт разложения гипса, залегающего в нормальных осадочных породах.

---

<sup>1)</sup> По материалам Совета съездов химической промышленности. Источники минерального сырья для химической промышленности, т. II, стр. 207 и след., 1928 г.



Имеющие промышленное значение залежи вулканической серы расположены в Японии, Чили, на Камчатке, последние, впрочем, повидимому незначительны.

Важнейшие же месторождения в СССР, имеющие мировое значение, как американские и сицилийские, следующие: Кхиутское, Чекур-Кояшское и мн. др.; они непосредственно связаны с залежами гипса и произошли в результате процессов его разложения.

Этот происходящий в природе процесс разложения гипса схематически заключается в следующем. Сначала под влиянием или гниющих органических веществ, или некоторых углеводов, или наконец особых бактерий гипс переходит в сернистый кальций. Далее, при действии влажности и углекислого газа воздуха на сернистый кальций выделяется сероводород; сернистый же кальций переходит в известняк.

Выделившийся сероводород или частично окисляется кислородом, при достаточном его количестве давая воду и серу, или является питательной средой для серных бактерий, отлагающих серу в своих клетках. В обоих случаях получают отложения самородной серы — кристаллической или аморфной в зависимости от условий. В виду такого происхождения, эти месторождения обязательно связаны с мощными отложениями гипса и известняков.

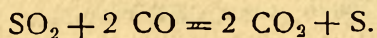
Другие естественные процессы, ведущие к образованию самородной серы, как окисление сероводорода источников и неполное окисление сернистых металлов (напр., серного колчедана), в виду своей незначительности не имеют особого промышленного интереса.

**Добывание серы из ее соединений.** Кроме использования природной серы, существуют способы получения свободной серы из ее соединений. Из этих последних способов наибольший промышленный интерес представляют те, которые основаны на добывании сероводорода и выделении из него при помощи неполного сгорания свободной серы <sup>1)</sup>.

Этим способом частично пользовалась во время войны Германия для получения серы и серной кислоты. Исходным материалом служил ангидрит (минерал состава  $\text{CaSO}_4$ ), который после перемалывания с углем и прокаливания при  $1000^\circ$  почти на три четверти превращался в сернистый кальций ( $\text{CaS}$ ).

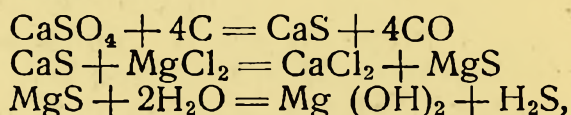
---

<sup>1)</sup> У нас приобретает значение способ, разработанный за последнее время проф. Юшкевичем: на выделяющийся при обжиге медного колчедана  $\text{SO}_2$  (при выплавке меди) действуют в особых условиях генераторным газом ( $\text{CO}$ ); происходит восстановление сернистого газа по схеме:

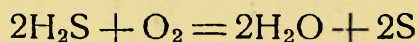




При обработке ангидрита хлористым магнием<sup>1)</sup> в присутствии влаги получается сероводород. Схему главных реакций можно выразить так:

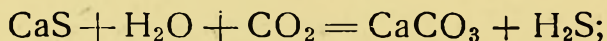


так как сернистый магний подобно, напр., сернистым хрому и алюминию гидролитически расщепляется водой. Выделяющийся сероводород, по способу Чанса-Клауса, проводится в особые печи, где после перемешивания с нужным количеством воздуха происходит неполное сгорание с выделением серы:



Для правильного течения этой реакции применяется катализатор, в качестве которого служит боксит.

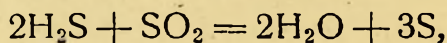
В Англии, где еще остались содовые заводы, работающие по способу Леблана, по методу Чанса-Клауса перерабатываются содовые остатки, содержащие около 30% сернистого кальция. Для получения сероводорода содовые остатки разбалтывают с водой и пропускают туда углекислый газ



полученный сероводород подвергают далее, как выше описано, неполному сгоранию в специальных печах. Сера, получаемая по этому способу, чрезвычайно чиста; в Англии ее вырабатывают до 30 000 *t* в год.

Из других способов следует отметить получение серы разложением многосернистых соединений и серноватистокислых солей кислотами. Так получается, напр., применяемая в резиновом производстве „осажденная сера“ (подробнее о ней будет сказано ниже, в сортах серы).

При известном способе вулканизации, по Пичи, когда сера образуется в результате взаимодействия сероводорода и сернистого газа, согласно равенству:



пользуется этой серой в момент ее выделения, но получение серы как таковой по приведенному равенству пока не производится.

---

<sup>1)</sup> Хлористый магний, применяемый в этом процессе, является отбросом производства хлористого калия из карналлита ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). С открытием в Соликамске богатых калиевых месторождений описанный способ, возможно, приобретет для СССР большое значение.



## Торговые сорта

Из обращающихся на мировом рынке сортов серы следует указать на комовую, перегнанную или литрованную (иначе рафинированную), серный цвет и осажденную серу.

Поименованные сорта имеют еще различные названия, даваемые выпускающими их фирмами, которые подразделяют их на торговые марки, различающиеся между собою способом обработки, цветом, чистотой и т. д.

Мы рассмотрим здесь марки серы, имеющие непосредственное значение для резинового производства, т. е. служащие для вулканизации резиновых смесей.

**Комовая сера.** Та сера, которая получается выплавлением из содержащей ее породы, называется сырой или комо-вой. Она поступает в продажу в кусках различной величины и делится на сорта в зависимости от цвета, блеска и зольных (не горючих) примесей. Комовая сера представляет собою кристаллическую, ромбической системы, модификацию серы. Она почти всегда загрязнена различными землистыми примесями (песок, гипс, известняк и пр.) и обычно содержит влагу, в среднем около 0,5%. Комовая сера легко растворяется в сероуглероде (за исключением зольных примесей, конечно); плавится при 118—119° Ц.

**Молотая сера.** Размолотая до различных степеней тонкости и отсеянная комовая сера носит название молотой. Естественно, молотая сера содержит большинство тех же примесей, которые были и в комовой, из которой она выработана. Если молотая сера приготовлена из очень чистой комовой и помол ее очень тонок, то такая молотая сера может идти и в резиновые смеси.

Температура плавления и растворимость в сероуглероде, конечно, такие же, как и комовой.

**Перегнанная или литрованная (рафинированная) сера.** Комовая сера может быть очищена от большей части примесей или переплавлением или перегонкой. Второй способ значительно совершеннее первого и ведет к получению серы или в палочках,—тогда она называется „черенковой“, или в виде мелкого порошка, называемого „серным цветом“.

Схема установки для перегонки серы вкратце заключается в следующем. Комовую серу в открытом котле поддерживают в расплавленном состоянии при температуре приблизительно 120° Ц (но не выше) часов 8; за это время улетучивается влага. Затем расплавленную серу самотеком перепускают в другой закрытый котел, который служит ретортой: в нем сера доводится до кипения. Горло этого котла-реторты выведено в обширную (до 80 куб. м) кирпичную камеру. Пары кипящей серы проходят через горло реторты в камеру, там охлаждаются и осаждаются на стенках



камеры в виде тонкого порошка. Этот порошок и есть серный цвет.

Пары кипящей серы, имеющие температуру  $444,6^{\circ}$  (при норм. давлении), постепенно нагревают камеру, и когда она нагреется до температуры  $111-113^{\circ}$ , при которой плавится серный цвет, на дне камеры начнет собираться расплавленная сера, и образование серного цвета прекратится.

**Черенковая сера.** Расплавленную серу со дна камеры выпускают во влажные деревянные трубчатые формы, слегка суживающиеся книзу; по застывании получается сера в виде палочек яркожелтого цвета. Это черенковая сера. Она кристаллична (ромбич. сист.), плавится при  $118-119^{\circ}\text{C}$ , нацело растворяется в сероуглероде. Словом, эта та же комовая сера, но почти свободная от примесей.

Из черенковой серы готовят также молотую, которая конечно чище, чем приготовленная прямо из комовой.

**Вентилированная сера.** Иногда тонко размолотую черенковую серу подвергают еще отвеиванию, что дает особо тонкий сорт молотой серы, применяемой и в резиновых смесях. Данные плавления, растворимости, кристалличности и т. п. отвеиванной серы, иначе называемой вентилированной, — те же, что и черенковой; все дело в тонкости частиц, на которые раздроблена сера.

**Серный цвет.** Когда вышеописанные камеры для перегонки серы предназначаются для получения серного цвета, процесс ведут значительно (раз в шесть) медленнее, держа под наблюдением температуру внутри камер. По окончании процесса перегонки камере дают охладиться, открывают обыкновенно замурованную на время работы камеры дверь и выгребают серный цвет лопатами. Полученный продукт упаковывается в бочки.

В простом, казалось бы, процессе получения серного цвета имеются, однако, некоторые тонкости, оказывающие влияние на качество и свойства получаемого продукта.

К таким свойствам серного цвета относятся:

а) Зольность, которой собственно совсем не должно быть, но которая все же имеется. Правда, золы (негорючих частей) в серном цвете имеются обычно следы, но бывают случаи, когда зольность достигает десятых долей процента, а иногда, в очень редких случаях, и выше. Появление зольности может обуславливаться, например, переброской мельчайших глинистых частиц, имеющих в комовой сере при сильном ее кипячении, от кирпичной кладки пола и стен камер, из которых серный цвет выгребается лопатами и т. д. В общем все случаи появления повышенной зольности несомненно являются причиной или недосмотра, или невысокого качества кирпича, или и того и другого вместе.



б) Кислотность: водная вытяжка из серного цвета неизменно показывает кислую реакцию. Этого свойства в условиях заводского производства избежать, повидимому, невозможно: поскольку в перегонных аппаратах и камерах есть воздух,—окисление части паров серы в  $\text{SO}_2$ , а также в  $\text{SO}_3$  в небольшом количестве имеет место. Замечены случаи вспышек паров серы в камерах; в этих случаях обычная кислотность (если ее перечислить на  $\text{SO}_2$ , то около 0,2%) конечно сильно повышается.

в) Крупнозернистость серного цвета, возможно, имеет связь с вышеописанными вспышками, а также перегревом камер. Слипание мелких частиц друг с другом при этом вполне возможно. Возможно также частичное плавление шариков серного цвета, которые при застывании дают уже кристаллическую модификацию. Такое предположение тем более вероятно, что у грубозернистого серного цвета часто можно наблюдать лапчатые, наподобие дрожжевых колоний, конгломераты и повышенное содержание мелких, а иногда и довольно крупных кристалликов серы.

г) Влажность, обычная в серном цвете в пределах от следов до 0,5%, поднимается иногда даже до 1%. Происхождение ее исключительно внешнего характера: из атмосферы и, что реже, от свежего, т. е. достаточно влажного дерева бочек, в которые упаковывается серный цвет.

д) Способность к комкованию. Это свойство, не имеющее никакого значения во всех случаях применения серного цвета в сельском хозяйстве и индустрии, имеет весьма большое значение в резиновом производстве. Суть дела заключается в том, что некоторые партии серного цвета при крашении на смесительных вальцах образуют в бэче отдельные подчас весьма частые вкрапления, размерами достигающие до величины булавочной головки.

Эта способность серного цвета стоит в тесной зависимости от его способности поддаваться прессованию. Если из образцов различного серного цвета действием одного и того же давления (450—500 кг на  $1 \text{ см}^2$ ) приготовить одинаковые таблетки и подвергать эти таблетки раздавливанию, то оказывается, что одни из них распадаются при давлении 2,5—3 кг (6—7—8 фунтов), другие же для раздавливания требуют 10—12 кг (23—25—30 фунтов). В нашей практике „способностью к прессованию“ мы называем число фунтов (русских), нужных чтобы раздавить таблетку диаметром в 1 см, приготовленную из 1 г серного цвета под давлением в 486 кг, действовавших в течение 5 мин. Причина, вызывающая появление в серном цвете описанного свойства, кроется повидимому в следующем.

Так как при перегонке серы в присутствии воздуха всегда образуется некоторое количество сернистого газа



и, с другой стороны, от взаимодействия паров серы с имеющейся всегда в воздухе влагой может образоваться, хотя и в ничтожном количестве, сероводород, то получающаяся от реакции между этими двумя газами сера в состоянии тончайшего раздробления чрезвычайно склонна к образованию комков сама по себе, а, облипая крупинки серного цвета, до некоторой степени также цементирует их.

В виду сказанного надо думать, очень важно наблюдать за равномерностью перегонки серы на серный цвет,



Рис. 1. Серный цвет сеяный.

так как неравномерность нагрева перегонных реторт обуславливает „дыхание“ камер, т. е. засасывание ими воздуха, а следовательно, и кислорода, что влечет за собою усиленное образование сернистого газа. С другой стороны, необходимо принимать все меры для достижения сухости камер, для чего, например, не допускать проникновения в них при открывании и проветривании сырого наружного воздуха (особенно в сырое время года), делать внутреннюю облицовку камер из негигроскопического материала и т. д.

Кроме изложенного, очень важно при укупорке серного цвета в бочки пользоваться исключительно бочками из выдержанного сухого дерева и отнюдь не уминать в них серного цвета, а насыпать свободно.



Характерные свойства серного цвета следующие. Этот порошок яркожелтого цвета при сдавливании рукой издает характерное поскрипывание, плавится при  $111-113^{\circ}$ , растворяется в сероуглероде лишь частично, строение аморфное; под микроскопом это отдельные или часто слипшиеся частично друг с другом шарики, между которыми можно наблюдать и лапчатые образования (в худших сортах) и мелкие кристаллики. Показанные на рисунках 1, 2 и 3 микрофотографии серного цвета (не сеяного через си-

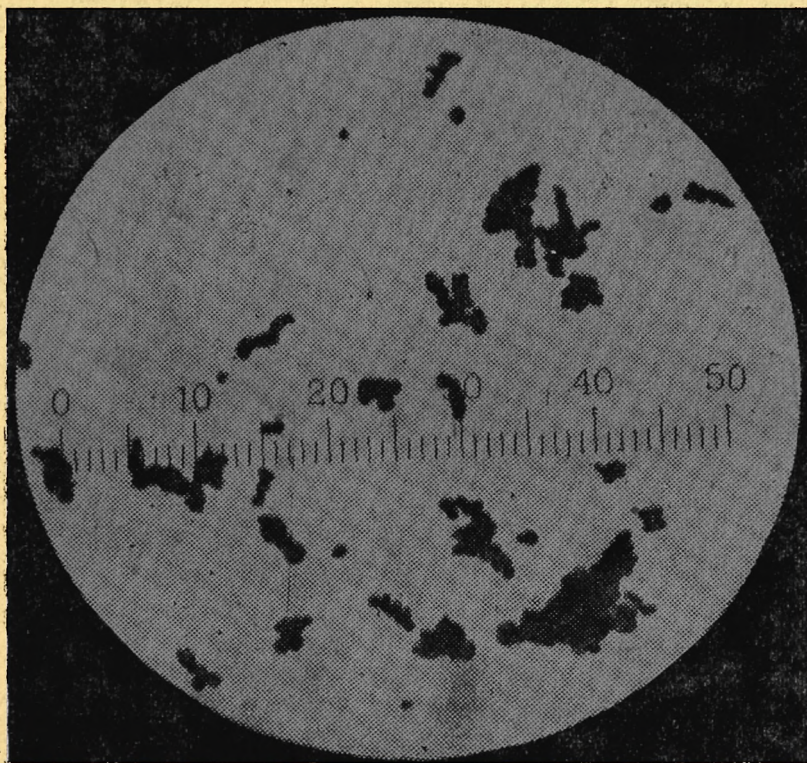


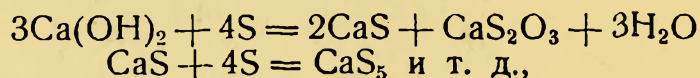
Рис. 2. Серный цвет, несеяный.

то № 100, отсеянного и отсева) хорошо иллюстрируют это: на фотографии несеяного отчетливо видны лапчатные образования, а на фотографии отсева прекрасно видны кристаллические серы (микрофотографии серного цвета одной и той же пробы сделаны П. С. Радецким).

**Осажденная сера.** Осажденная сера является торговым сортом серы, получаемой как продукт определенной химической реакции. Сущность этой реакции состоит в том, что при кипячении водных растворов гидратов окисей щелочных или щелочноземельных металлов с серой образуются сернистые и многосернистые соединения, а также и тиосульфаты (соли серноватистой кислоты), которые при действии разбавленных кислот выделяют часть своей серы в свободном



состоянии. Вот, например, равенства некоторых реакций образования упомянутых соединений:



а при действии разбавленных кислот:

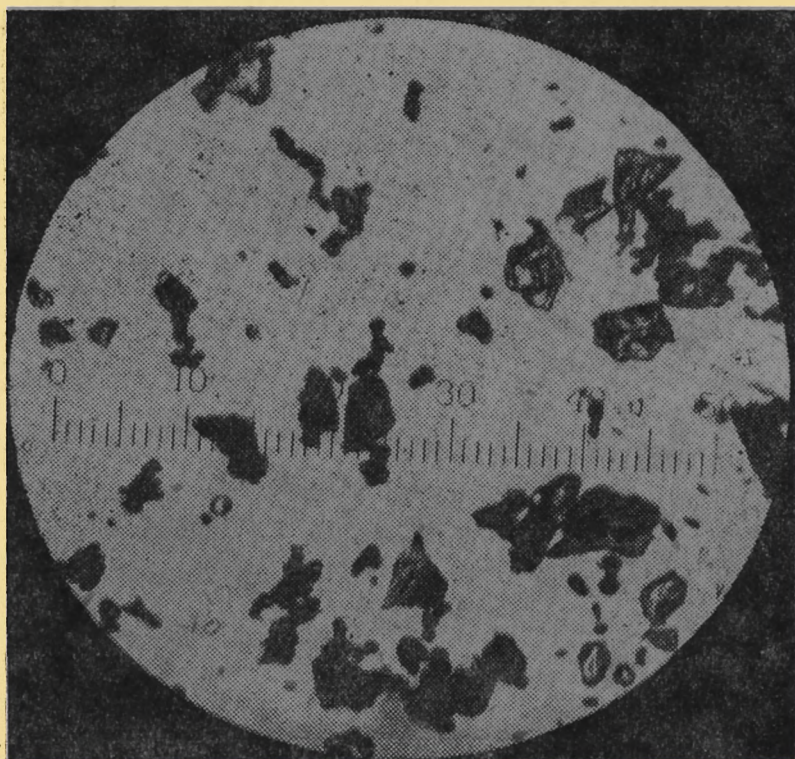
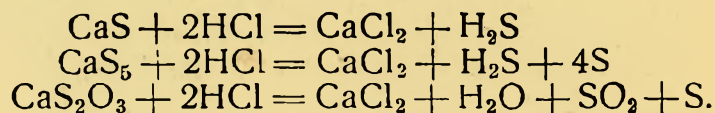


Рис. 3. Серный цвет, отсев.

Характеристика осажденной серы. Осажденная сера чрезвычайно тонка, блеклого серо-кремового цвета, всегда содержит некоторое количество золы (в среднем около 0,3%), что и понятно, так как получается она из водных растворов, содержащих соли, отмыть которые от порошка, обладающего в виду его тонкости высокой адсорбционной силой, очень трудно: температура плавления около 117° Ц.

Осажденная сера аморфна, но в отличие от серного цвета нацело растворяется в сероуглероде.

**Технические условия на сорта серы, применяемые в резиновой промышленности.** Для того, чтобы найти применение



в резиновой промышленности для целей вулканизации, сера должна отвечать определенным техническим условиям.

Эти технические условия на сорта серы, применяемые в резиновой промышленности, следующие.

Серный цвет: влаги не более 0,52%, золы—следы, кислотность, считая на  $\text{SO}_2$ , не более 0,20%, температура плавления 111—113°С, тонкость, выраженная в градусах Шанселя, 65—75°, нерастворимая в сероуглероде часть (в градусах Шанселя) 24—40°; через сито № 100, имеющее 39 отверстий на 1 линейный см (1521 отверстие на  $\text{см}^2$ ), при средней толщине проволоки 0,08 мм должен проходить полностью.

Сера осажденная: влаги не более 0,20%, золы не более 0,30%, водная вытяжка должна быть нейтральной, тонкость в градусах Шанселя 75—95°, температура плавления около 117°С, не должна содержать примеси молотой серы и серного цвета; цвет светло-серо-кремовый, растворимость в сероуглероде, кроме зольных частей, полная.

Сера комовая: влаги не более 0,40%, золы не более 0,50% (иногда до 1%), кислотность—следы, температура плавления 118—119°С, растворимость в сероуглероде, кроме зольных частей, полная.

### Методика испытания

Влага определяется высушиванием навески в 3—5 г в бюксе или на часовом стекле в термостате в течение 2—3 часов при 70—80°С. Высушенный навеске дают охладиться в эксикаторе, после чего взвешивают. Убыль в весе, деленная на навеску и умноженная на 100, дает содержание влаги в процентах.

Для определения золы навеску около 1—2 г берут в поместительный фарфоровый тигель (конечно, предварительно прокаленный до постоянного веса) и зажигают в вытяжном шкафу. Когда сера выгорит, тигель прокалывают докрасна 2—3 минуты, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Привес тигля, деленный на навеску и умноженный на 100, дает содержание золы в процентах.

Для определения кислотности навеску в 10 г серы помещают в большую колбу Эрленмейера (на 500  $\text{см}^3$ ), приливают туда же 200  $\text{см}^3$  воды и нагревают до начала кипения, часто и энергично взбалтывая содержимое колбы. Горячую жидкость титруют полунормальным раствором едкого натра, прибавив несколько капель фенолфталеина. Расчет берут на  $\text{SO}_2$ , исходя из того, что:

1 куб. см полунорм. раствора  $\text{NaOH} = 0,02 \text{ г}$ ;  $\text{NaOH} = 0,016 \text{ г}$   $\text{SO}_2$ , следовательно, если навеска серы была „а“ г, на титрование было истрачено „b“ см<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$ , то

$$\% \text{SO}_2 = \frac{0,016 \cdot b \cdot 100}{a} = \frac{1,6 \cdot b}{a}$$

Следует конечно помнить, что этот расчет относится исключительно к точно полунормальному раствору щелочи; в противном же случае число кубических сантиметров щелочи нужно умножить на переводный коэффициент (К), представляющий собою множитель; умножая на него число кубических сантиметров имеющегося титрованного раствора щелочи, получают то число кубических сантиметров, которое было бы, если бы раствор был точно полунормальный.

Определение температуры плавления производится в тонкостенном капилляре, длиною приблизительно в 4 см и запаянном с одного конца. Насыпав на высоту около 1 см порошок испытуемой серы, капилляр привязывают к термометру так, чтобы порошок был на одном уровне с шариком термометра, и подвешивают все на зажиме штатива так, чтобы можно было подставить треножник с асбестовой сеткой и небольшим стаканчиком (около 75—100 см<sup>3</sup>), наполненным глицерином, в который и погружают термометр с привязанным капилляром сантиметра на 3; шарик термометра не должен на 2—3 см доходить до дна стаканчика. В этот последний помещают также кольцевую стеклянную или металлическую мешалку с диаметром кольца только немного меньшим, чем диаметр стаканчика.

Когда весь прибор собран (рис. 4), начинают нагревать глицерин в стаканчике при помощи газовой или спиртовой горелки. Нагревание ведут медленно, все время помешивая глицерин мешалкой. Начиная со 100° Ц и выше нагревание еще замедляют, примерно повышая температуру не больше, чем на 1° в минуту и все время работая мешалкой. Эта медленность нагревания очень важна, так как дает вполне прогреться и капилляру и сере, в противном случае вследствие дурной теплопроводности и стекла и серы, показания термометра будут всегда выше действительной температуры плавления серы, что повлечет и неверное заключение.

При показаниях термометра 109° Ц—при испытании серного цвета и 115° Ц—при испытании всех других сортов, продолжая тщательно перемешивать жидкость, следует внимательно наблюдать за содержимым капилляра. То показа-



ние термометра, при котором половина содержимого капилляра делается прозрачным, и считается температурой плавления.

Тонкость порошка серы и ее оценка при помощи сульфуриметра Шанселя. Чрезвычайно важная для резинового производства степень тонкости

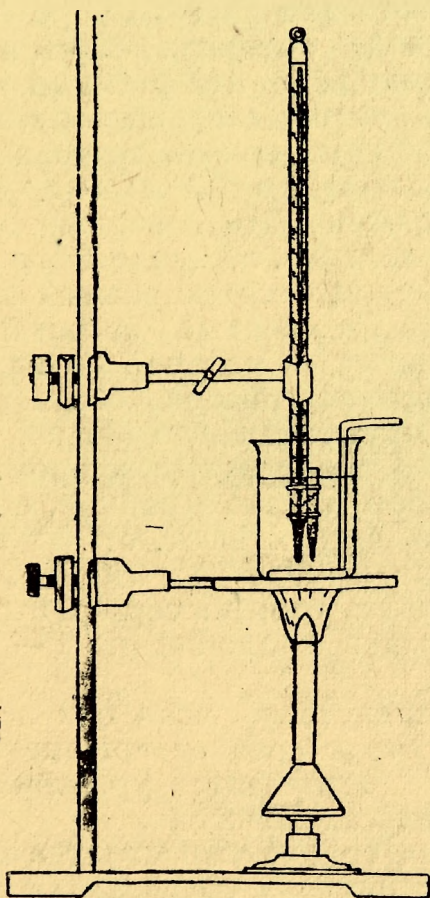


Рис. 4.

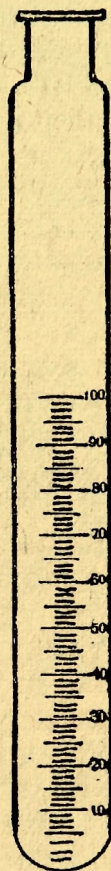


Рис. 5.

порошкообразных материалов исследуется для серы при помощи особого прибора, предложенного Шанселем и называемого сульфуриметром.

Сульфуриметр Шанселя представляет собою стеклянный цилиндр, запаянный с одного конца и снабженный на другом конце пришлифованной стеклянной пробкой; часто, впрочем, употребляется обыкновенная корковая пробка, лишь бы она была плотная и хорошо пригнанная. Запаянный конец сульфуриметра имеет полусферическую форму, так что прибор может стоять в штативе (рис.5).

Цилиндр имеет 230 мм в длину и 15 мм в диаметре и снизу на высоту 100 мм разделен на 100 частей, называемых градусами. Объем градуированной части цилиндра равен 25 см<sup>3</sup>.

Во Франции, Англии и Германии цилиндру придают различные размеры, но всегда так, что 100 градусов прибора по объему равны 25 см<sup>3</sup>. Мы пользуемся размерами прибора, принятыми в Германии.

Для испытания серного цвета или другого порошка серы (вентилированной, осажденной) материал сначала просеивают через редкое сито (напр., с отверстиями в 1 мм), чтобы отсеять или разбить часть, свалившуюся в комки. Из отсеянного таким образом материала отвешивают на технических весах (с точностью до 0,1 г) 5 г, всыпают в сульфуриметр, который должен быть совершенно чист и сух, и доливают до верхнего деления, обозначенного цифрой 100, совершенно сухим эфиром [обыкновенный так наз. „серный“<sup>1)</sup> эфир  $C_2H_5OC_2H_5$ ]. Продажный „серный“ эфир высушивают, помещая в склянку, в которой он находится, куски свежесплавленной сернонатриевой соли ( $Na_2SO_4$ ) или, еще лучше, кусочки металлического натрия, освобожденные от корки окислов и сполоснутые эфиром.

После этого, закрыв прибор плотно пробкой, его в продолжение 1—2 минут сильно встряхивают, ставят в вертикальном положении в штатив и через 15 минут отмечают деление, на котором остановился уровень серы. Опыт повторяют 2—3 раза, каждый раз в продолжение 1—2 минут, сильно встряхивая трубку.

Из этих двух — трех определений, если они не сильно отличаются друг от друга, берут среднее арифметическое. Цифра деления, на котором остановится уровень серы, и выражает ее тонкость в градусах Шанселя.

Когда после встряхивания трубка уже стоит в штативе, она не должна подвергаться никаким сотрясениям, ибо они очень сильно сказываются на высоте уровня порошка и числа будут получаться каждый раз различные. Равным образом время отстаивания имеет большое значение: чем дольше будет трубка стоять, тем ниже будет опускаться уровень серы, нужно поэтому тщательно соблюдать 15-минутный срок. Кроме указанных двух причин, на показания прибора влияет и температура, поэтому надо стараться исследования при помощи сульфуриметра производить при возможно одинаковой температуре.

---

<sup>1)</sup> Название „серный“ — торговое, т. к. это — этиловый эфир, и никакой серы он, конечно, не содержит; называется же „серным“ потому, что в процессе его производства применяется серная кислота.



Нерастворимая в сероуглероде часть. Для определения нерастворимой в сероуглероде части отвешенные по предыдущему 5 г пробы насыпают в сульфуриметр, доливают до верхней черты (100) сероуглеродом <sup>1)</sup>, плотно закрывают пробкой и сильно встряхивают около 1—2 минут. После отстаивания в штативе отмечают уровень нерастворимой части: цифра этого деления и есть нерастворимая в сероуглероде часть, выраженная в градусах Шанселя.

Отсев. Для определения величины отсева на сите № 100, взятую на технических весах с точностью до 0,1 г, навеску серы в 50 г просеивают через сито указанного номера, при чем свалывшиеся комки серы растирают легким надавливанием пальцев. Непрошедший сквозь сито остаток тщательно собирают на гладкую бумагу, с нее пересыпают в тарированную бюксу и взвешивают. Вес остатка, деленный на навеску и умноженный на 100, дает величину отсева на сите № 100 в процентах.

**Общие замечания о приемке и оценке серного цвета и осажженной серы.** В дореволюционное время наша резиновая промышленность жила исключительно привозным серным цветом. Главнейшие в Европе рафинирующие серу заводы расположены в Марселе, во Франции.

Марсельский серный цвет — очень высокосортный материал: почти полная беззольность, минимальная кислотность, очень высокая тонкость, доходящая до 80° Шанселя, иногда и выше, и полное отсутствие способности к комкованию. Влажность этого серного цвета бывает повышенная, но это объясняется повидимому условиями морской перевозки.

Серный цвет союзного производства, претерпев ряд колебаний качественного характера, представляет собою в настоящее время продукт высокой степени чистоты. Зольность его, как правило, ничтожна, весьма редкие отклонения от этого общего правила, когда зольность в отдельных бочках партии серного цвета поднималась даже до 1% и состав золы оказывался чисто силикатного характера, заставляют предполагать наличие некоторых дефектов выгребания продукта из камер, — дефектов, несомненно, легко устранимых. Кислотность обычно не выходит за пределы нормы (0,2% SO<sub>2</sub>), равным образом и влажность, особенно после того, как стали обращать внимание на выдержанность (сухость) дерева бочек. Тонкость вполне достаточная, превышающая даже иногда установленную

---

<sup>1)</sup> Все работы с сероуглеродом должны производиться в вытяжном шкафу, где не должно быть ни горелок с огнем, ни вообще горячих предметов.

норму. Но способность к комкованию оказывается не всегда преодоленной. Тут мы наталкиваемся повидимому на те возможно едва уловимые тонкости этого, казалось бы, такого простого процесса перегонки серы, которыми мы еще не овладели. С удивительной закономерностью наблюдается тот любопытный факт, что наш серный цвет с наиболее высокой тонкостью наиболее легко комкуется при крашении. Этот факт никогда не имеет места у марсельского серного цвета.

Наличие у серного цвета способности к комкованию заставило нас ввести дополнительное, не предусмотренное

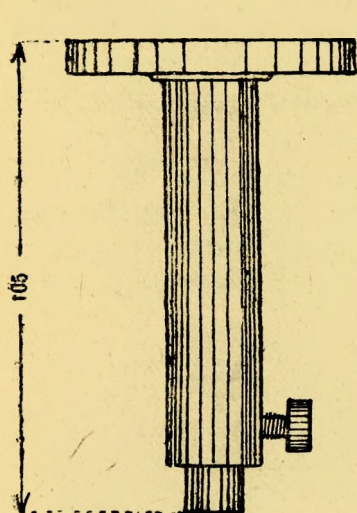


Рис. 6а.

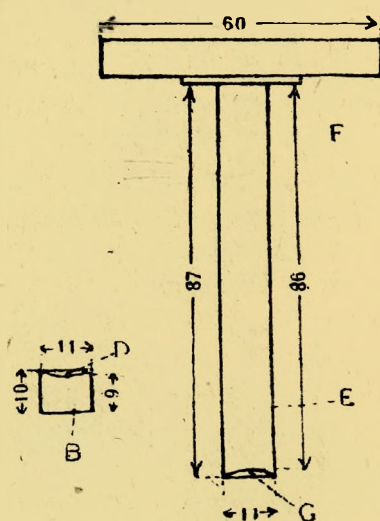


Рис. 6б.

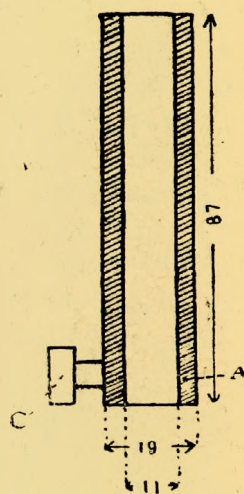


Рис. 6в.

техническими условиями испытание его именно с этой стороны. Испытание это производится следующим образом<sup>1)</sup>.

Испытание серного цвета на способность к комкованию при крашении. 1 г воздушно-сухой пробы, отвешенный на ручных роговых весах, насыпается в толстостенный медный или бронзовый, отшлифованный внутри цилиндрический патрон А (рис. 6в), закрываемый снизу хорошо пришлифованным, легкодвигающимся, цилиндром В (рис. 6б), снабженным со стороны, обращаемой внутрь патрона А, небольшим сферическим углублением D. Цилиндр В, перед тем, как в патрон насыпать навеску порошка серы, плотно закрепляется в патроне при помощи винта С (рис. 6в) и служит таким образом дном патрона, легко, когда это нужно, вынимаемым.

<sup>1)</sup> Прибор, описываемый далее, спроектирован для завода „Красный Треугольник“ инж. В. Г. Шапошниковым.



Когда навеска засыпана в патрон, в него вдвигается хорошо пригнанный и отполированный стержень  $E$ , имеющий с одного конца небольшую платформочку  $F$ , а с другого — такое же сферическое углубление  $G$ , как и у выше-описанного цилиндрика  $B$ .

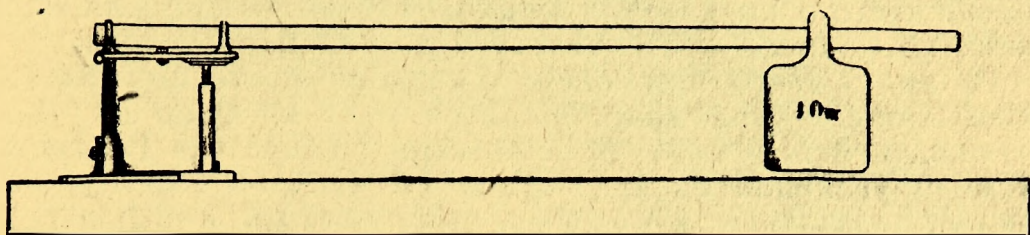


Рис. 7.

Собранный описанным образом прибор (рис. 6а) вставляется в изображенный на рис. 7 рычажный пресс и остается в нем в продолжение 5 минут.

Размеры частей прибора таковы, что гиря весом 10 кг, подвешенная у метки создаст в патроне давление около 500 кг на  $1 \text{ см}^2$ .

По истечении 5 минут патрон (рис. 7) вынимают из под пресса, ослабляют винт  $C$  и вынимают цилиндр  $B$  вместе с спрессо-

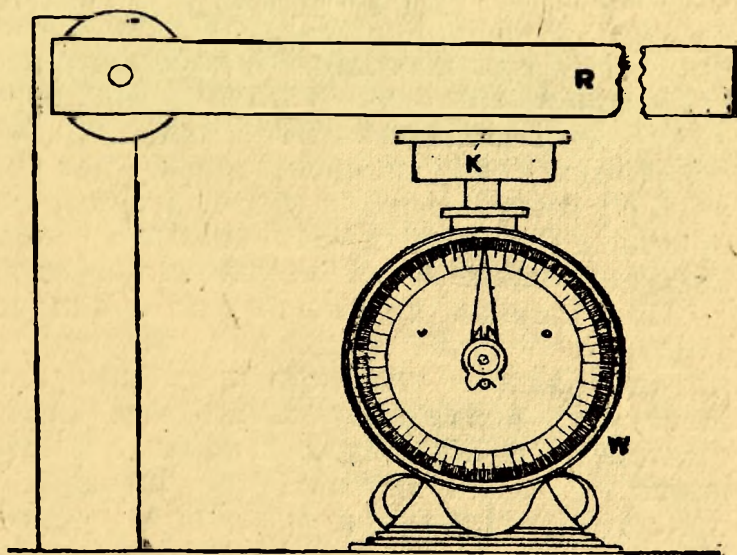


Рис. 8.

вавшейся в виде таблетки серой. Таблетку помещают в специальное углубление  $K$  платформочки обыкновенных циферблатных весов  $W$ <sup>1)</sup> (рис. 8) и, медленно надавливая на нее рычагом  $R$ , замечают деление циферблата, при котором таблетка раздавливается.

Число фунтов, указываемое этим делением, и показывает способность серы к прессованию или, как сокращенно и не совсем ясно говорят, „прессовку“.

<sup>1)</sup> Чашка весов снята.



Ясно, чем выше это число, тем больше способность серы к прессованию. Хорошо прессующаяся сера почти всегда комкуется при крашении.

Мы говорим „почти“, так как в нашей практике отмечено два — три случая, когда серный цвет с высокими числами прессовки явления комкования не обнаружил. Причина последнего обстоятельства до сих пор не ясна.

В виду этого при оценке серного цвета применяется еще пробное крашение. Берется 100 г каучука, 10 г просеянного через сито № 100 серного цвета и 1 г густой каменноугольной смолы, и все это смешивается на лабораторных вальцах; наблюдают, чтобы смесь не была перевальцована. Смеси придают вид колбаски диаметром 4—5 см. Когда колбаска остынет, ее надрезают в разных местах и смотрят, нет ли комочков серы. Смола в данном случае вводится для придания смеси более темного фона, чтобы комочки серы выделялись рельефнее.

Применение комкующегося серного цвета. Серный цвет комкующийся, но безукоризненный во всех других отношениях, все же может быть использован в производстве, однако только в определенных смесях. Замечено, что введение большого количества ингредиентов разбивает комки серы, сюда относится, например, подошвенная резина, в которую комкующийся серный цвет безусловно допустим.

Другие дефекты серного цвета. Повышенная против допускаемых техническими условиями норм влажность должна быть безусловно избегаема.

Повышенная кислотность, как ускоряющая вообще старение резины, также не допускается. Существующее предположение, что при крашении кислотной серы с веществами, нейтрализующими эту кислотность, например, смелом, также парализуется неблагоприятное влияние кислотности едва ли справедливо во всех случаях, так как присутствие растворимых в воде серно- и сернистокислых солей так же неблагоприятно отзывается на резине и даже такой наполнитель, как гипс, с сравнительно невысокой растворимостью в воде, и тот является едва ли полезным в резине ингредиентом и допустим только в самых дешевых и неответственных смесях. Правда, в тех случаях, когда срок службы резинового изделия короче того срока, в который начинает сказываться старение, естественно, боязнь этого последнего отходит на задний план.

Разрушение сит. Необходимо отметить разрушительное действие, оказываемое кислотностью серного цвета на употребляемые в меловых мастерских медные сита. Бывают случаи, что приходится сменять два—три сита в день. Заводами, вырабатывающими серный цвет, замечено, что железные сита служат значительно дольше



медных, выгода увеличивается еще тем, что железные сита раза в четыре дешевле медных. С первого взгляда кажется странным, что серная и сернистая кислоты так энергично действуют на медные сита, но дело в том, что здесь имеет место явление гальванического порядка: медная сетка с железной рамой просеивающего аппарата образует гальваническую пару, в результате чего, как правило, имеется образование не серномедной соли, не сернистой меди, а окиси меди, и этот процесс окисления, а следовательно и разрушения медного сита,—идет очень быстро.

Отсевы. В отношении отсева серный цвет союзного производства пока бывает редко безукоризнен. Отсевы обременяют мастерские, вызывают лишние расходы на тару и транспорт. На отсеvy необходимо добиваться соответствующих скидок. В меловых же необходимо следить, чтобы в отсеvy не попадали просто свалявшиеся комочки серного цвета, легко распадающиеся в порошок, проходящий сквозь сито при слабом нажимании руки. Такие свалявшиеся при движении на сите комочки, конечно, никак в отсев засчитаны быть не могут.

Слежавшийся на складе серный цвет. Случается, что серный цвет, по тем или иным причинам залежавшийся на складах, превращается в почти монолитную массу. В практику наших заводов вошло перемалывание такого слежавшегося серного цвета, после чего он делается вполне годным для производства, правда, в большинстве случаев только подошвенной резины, вследствие своей комкуемости.

При оценке такого перемолотого продукта следует обращать особенное внимание на отсеvy, зольность и возможность нахождения в золе меди. В первом случае необходимо требовать скидку, во втором — руководствоваться характером золы, в третьем — товар безусловно браковать. Отсев, остающийся на сите № 100, в перемолотом товаре свидетельствует о недостаточном размоле и просеивании контрагентом; зольность после перемалывания обычно повышается, вследствие засорения материала от трущихся частей мельницы и незначительного разъедания железных частей; во всяком случае не царапающая аморфная зола в количестве до 0,1 — 0,3% терпима. Другое дело, если перемол серы производился при помощи шаровой мельницы с бронзовыми шарами; — тогда в перемолотом продукте неминуемо появляется медь, вызывающая, как известно, липкость резины. Для пробы на присутствие меди в поместительном фарфоровом тигле сжигают 15—20 г исследуемой серы; оставшуюся золу недолго прокаливают и, когда тигель остынет, приливают одну—две капли (из капельницы) концентрированной азотной кислоты, нагревают

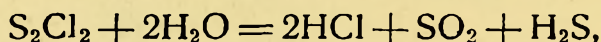


до неполного испарения кислоты на водяной бане и приливают около четверти вместимости тигля 10—15%-ного раствора аммиака. Если сразу или через несколько минут появится голубое окрашивание, присутствие меди несомненно, и товар безусловно бракуется.

### Полухлористая сера $S_2Cl_2$

Представляет собою прозрачную светло- или темножелтую жидкость с чрезвычайно пронзительным, едким запахом, употребляемую при так называемой холодной вулканизации.

Полухлористая сера получается при действии сухого хлора на расплавленную серу. В чистом виде это—бесцветная жидкость, быстро, однако, желтеющая при соприкосновении с воздухом. На влажном воздухе дымит, вследствие разложения при взаимодействии с водой:



а  $S_2O + H_2S$  реагируют между собою с выделением серы в свободном состоянии.

Вулканизация ведется, помещая вулканизуемые предметы или в пары полухлористой серы или окуная их в слабые (2—3%) растворы ее в некоторых органических жидкостях: четыреххлористом углероде ( $CCl_4$ ), сероуглероде ( $CS_2$ ), бензине и т. п. На наших заводах применяются последние два растворителя. Из того, что сказано о разложении полухлористой серы водой, очевидно, насколько важно отсутствие влаги в указанных растворителях и их сухость.

Требования, предъявляемые резиновой промышленностью к полухлористой сере (называемой часто просто хлористой серой), вполне совпадают с общесоюзным стандартом на нее (ОСТ 368), и фактически этот материал всегда стандартного качества.

**Технические условия на полухлористую (хлористую) серу и общесоюзный стандарт.** Технические условия следующие:

1) Хлористая сера должна быть прозрачной и не должна содержать мути и взвешенных частиц по истечении суток после взятия пробы и хранения ее в герметически закрытой посуде.

2) При перегонке хлористой серы, при нормальном давлении, до  $143^\circ C$  должно перегоняться не менее 95% хлористой серы по весу.

3) Удельный вес при  $20^\circ C$  1,675 — 1,685

4) Общее содержание хлора 50,6%—52,6%

5) Хлористой серы не менее 95%

6) Нелетучего остатка не более 3,5%

7) При растворении хлористой серы (5%) в сероуглероде не должно выделяться осадка или отстоя.

Упаковкой для хлористой серы служат или керамические бутылки, емкостью 25 — 30 кг, т. е. 16 — 17 литров,



с ввинчивающейся гончарной пробкой на замазке, или железные бочки, емкостью в 100 литров, т. е. приблизительно на 160 кг хлористой серы, принимая во внимание обязательное оставление не менее 5% объема бочки не наполненными.

**Методика испытания.** Упомянутый общесоюзный стандарт (ОСТ 368) дает также метод испытания хлористой серы, но в виду стандартного качества этого материала на наших резиновых заводах применяется несколько упрощенная и сокращенная методика, стандартный же метод сохраняет свое значение и обязательность на случай необходимости предъявления рекламации.

Эти определения, производимые в порядке обычного контроля качества поступающего на резиновые заводы материала, следующие: удельный вес, общее содержание хлора и качественная проба на растворимость в сероуглероде. По найденному общему содержанию хлора вычисляется содержание  $S_2Cl_2$ .

Определение удельного веса производится в вытяжном шкафу с хорошо работающей тягой при помощи ареометра.

Определение общего содержания хлора. Из подходящей стеклянной трубки выдувают ампулы вместимостью в 1,5—2 см<sup>3</sup>, как изображено на рис. 9. Ампула имеет капиллярный отросток длиной в 3—4 см. Нагрев осторожно взвешенную ампулу над слабым огнем, ее капилляр погружают в хлористую серу. Когда около половины ампулы наполнится жидкостью, ее вынимают, осторожно удаляюг мягкой фильтровальной бумагой смачивающую снаружи капилляр жидкостью и еще охлаждают ампулу под тонкой струей холодной воды из водопровода так, чтобы вода не задевала и не попадала в капилляр. Затем самый конец капилляра вносят в бесцветное пламя горелки, отчего капилляр моментально запаивается. После этого ампулу осушают (не раздавить!) куском тонкого батиста, кладут в шкаф аналитических весов и через 10—15 минут взвешивают. Разность между весами ампулы с жидкостью и порожней дает навеску. Обычно совершенно достаточна навеска около 0,5 г.

Взвешенную ампулу бросают в эрленмейеровскую колбу, содержащую около 150 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 25 см<sup>3</sup> разбавленной равным объемом воды концентрированной азотной кислоты, раздавливают ампулу стеклянной палочкой

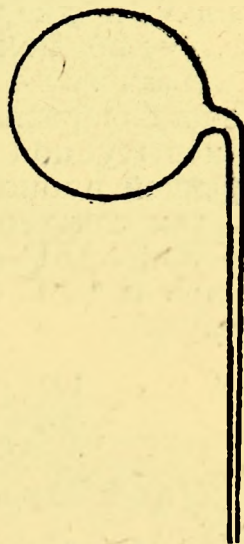


Рис. 9.



кой и ставят на паровую баню до полного разложения хлористой серы, после чего фильтруют в мерную (на 300 куб. см) колбу, тщательно обмывая водой из промывалки колбу Эрленмейера. Профильтрованный раствор в мерной колбе доводят водою до метки и, закрыв колбу пришлифованной пробкой, тщательно перемешивают содержимое, опрокидывая колбу и взбалтывая жидкость. Из колбы берут пипеткой 100 см<sup>3</sup> жидкости в фарфоровую чашку и титруют Cl-ион по методу Фольгарда до получения не исчезающего красноватого окрашивания.

Вычисление содержания S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Если было найдено содержание хлора равным  $a\%$ , то содержание S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в испытуемой жидкости можно вычислить, исходя из следующей пропорции:

так как теоретически в S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — 52,51% хлора, то при 52,51% Cl имеем 100% S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, а при  $a\%$  Cl будет иметь  $x\%$  S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> откуда:

$$x = \frac{100 \cdot a}{52,51} = 1,9043 \cdot a\% \text{ полухлористой серы.}$$

Растворимость в сероуглероде. В вытяжном шкафу, в котором нет ни горящих горелок, ни горячих предметов, в сухой мерный цилиндр на 100 см<sup>3</sup>, снабженный хорошо пришлифованной стеклянной пробкой, наливают 5 см<sup>3</sup> хлористой серы и доливают до метки сероуглеродом. Закрыв плотно пробкой цилиндр, жидкости хорошо перемешивают, путем переверачивания цилиндра, но не встряхивания. Через полчаса наблюдают, нет ли расслоения жидкостей или не выпадает ли осадок.

## ГЛАВА II

### НАПОЛНИТЕЛИ И ПОДСОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Минеральные материалы, сюда относящиеся, играют в резиновом производстве двоякую роль. С одной стороны они вводятся в резиновые смеси с целью удешевления их, понижая количество затрачиваемого каучука. С другой, стороны, роль их подсобная,—вне резиновой смеси имеющая назначением, например, предупреждать слипание отдельных частей изделий при массовой вырубке их из каландрованной пластины (промазка) или формованных изделий, вулканизуемых без форм или в формах (пудрение, промазка форм), наконец для целей обработки поверхности уже готовых изделий (шлифовка, полировка) и т. п.



Значение рассматриваемых в этой главе материалов не может быть, однако, резко ограничено ролью только простых наполнителей-удешевителей. Напротив, как теперь хорошо известно, некоторые из этих материалов в зависимости от их обработки, тонкости и строения зерна могут выходить из своей пассивной роли, приобретая свойства активных наполнителей-усилителей.

Возможности, открывающиеся перед нашей промышленностью в этом последнем направлении, будут нами отмечаться при рассмотрении отдельных представителей этого класса материалов.

Важнейшие отдельные представители. В качестве важнейших и наиболее употребительных на резиновых заводах СССР наполнителей и подсобных материалов рассмотрим следующие: мел, барит, гипс, каолин, тальк, молотую слюду, инфузорную землю, пемзу и молотое стекло.

### Мел

Мел есть мягкая землистая порода, главным образом белого цвета, состоящая преимущественно из углекальциевой соли ( $\text{CaCO}_3$ ) и представляющая собою отвердевший ил глубокого моря. В виду такого своего происхождения мел может содержать в себе и действительно содержит различные посторонние примеси, характер и количество которых колеблется в широких пределах для мелов различных отложений.

**Строение мела.** Как продукт полуживотного-полурастительного происхождения, мел имеет характерную структуру,—именно, он состоит из панцрей мелких организмов-фораминифер с вкраплениями комочков извести. На рис. 10а и 10б представлены две микрофотографии дезинтегрированного мела при увеличении в 350 раз; на них же видна шкала с делениями, которыми можно пользоваться, чтобы судить об истинной величине частиц, попавших в поле изображения. Каждое деление шкалы равно 3,87  $\mu$ .

**Главнейшие месторождения мела в Союзе** расположены в б. Курской губ. (около гор. Белгорода), б. Черниговской губ. (Глуховская волость, район г. Новгород-Северска), б. Воронежской губ. (Острогожское месторождение), б. Донецкой губ. (Бахмутский округ, Лисичанский район), б. Саратовской и Брянской губерниях.

Наша резиновая промышленность пользуется главным образом мелом Белгородского, Черниговского и Острогожского месторождений.

**Применение мела.** В резиновой промышленности мел применяется исключительно как дешевый наполнитель,



уменьшающий расход каучука. Как подсобный материал он находит применение для пудрения главным образом в галошном производстве. Встречающиеся в литературе указания, что мел является слабым усилителем, относятся, вероятно, к отмученному мелу самого высокого качества <sup>1)</sup>.

**Сорта мела.** Резиновые заводы Союза потребляют в настоящее время мел трех сортов: молотый, дезинтегрированный и отмученный (или иначе плавленый).<sup>4</sup>

**Молотый мел** представляет собою продукт размола и просеивания непосредственно тех крупных кусков (глыб) мела, которые выламываются из меловых карьеров и носят название комового мела.

В смысле чистоты молотый мел конечно в точности соответствует сырому мелу данного месторождения и мало чем отличается от других сортов мела, кроме отмученного, который почти не содержит песка.

Нельзя того же сказать относительно влажности молотого мела, которая обычно высока и во всяком случае выходит за преде-

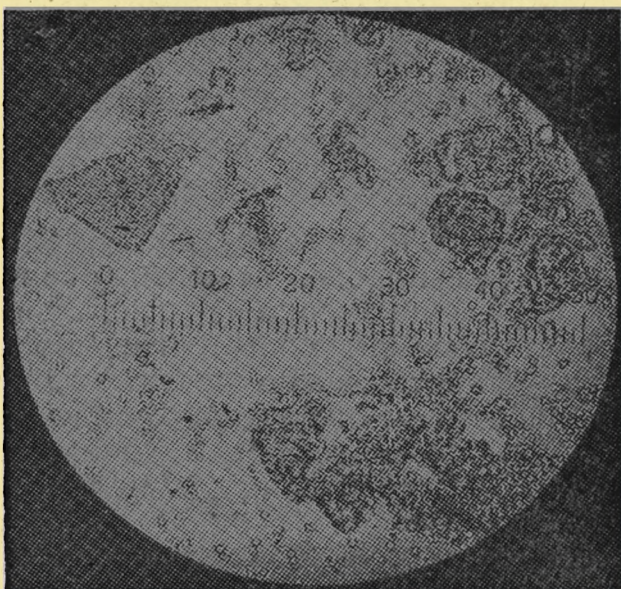


Рис. 10а. Мел дезинтегрированный  $\times 350$ .  
Цена деления  $1 = 3,87 \mu$ .

лы, допустимые для резинового производства, доходя до 6—8%.

По условиям существующих у нас пока способов разработки меловых карьеров и в виду отсутствия складочных крытых навесами мест, влажность комового и молотого мела подвержена довольно сильным колебаниям в зависимости от времени года, повышаясь осенью и зимой и понижаясь летом. Во всяком случае, мел, добытый из сухих карьеров в сухое время года и сложенный под навесами, не может приобрести влаги из атмосферы при наступлении сырой погоды, так как опыты, поставленные лабораториями заводов Всесоюзного резинообъединения, доказали почти полную

<sup>1)</sup> См. Б. Леффе. Химия каучука, стр. 155.



негигроскопичность мела, даже в тонко измельченном состоянии.

В смысле тонины помола молотый мел у нас в Союзе не имеет резких градаций и должен быть отнесен к грубым сортам.

Технические условия на молотый мел таковы: влага не более 3%,  $\text{CaCO}_3$  не менее 9%, полуторных окислов не более 0,5%  $\text{SiO}_2$  не более 1,5%,  $\text{MgO}$  не более 0,4%, остаток при просеивании через сито с 625 отверстиями на  $1 \text{ см}^2$  не более 4%.

Эти существующие в настоящее время технические условия на молотый мел, принятые единственно потому, что поставляющие мел организации не считали для себя возможным пойти на другие, более приемлемые для резиновой промышленности, ни в коем случае не могут считаться удовлетворительными.

Согласно приведенным условиям, предел допускаемой в молотом меле влаги ограничен 3%, в то время, как приемлемое ее содержание в сущности не должно превышать 0,2%. Необходимость высушивания такого мела ставит галошные меловые резиновых заводов в весьма затруднительное положение, так как влажный мел обладает в высокой степени способностью залеплять сушильные аппараты и тем парализовать их действие.

Появившиеся проекты оборудования меловых аппаратами типа, например, мельницы Раймонда (валковая мельница, измельчающая и одновременно высушивающая материал в токе воздуха), нельзя признать целесообразными, так как едва ли рационально усложнять резиновые заводы обработкой сырья, каковое должно доставляться им уже вполне кондиционного качества.

Под полуторными окислами понимаются окислы железа и алюминия, имеющие формулы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; содержание

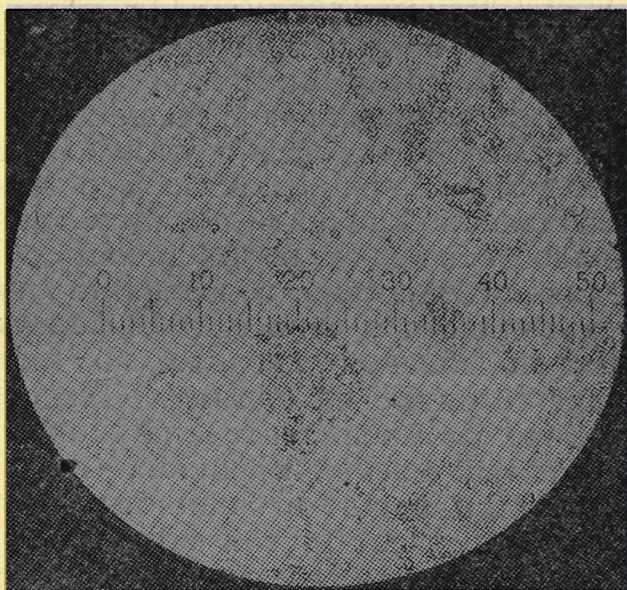


Рис. 106. Мел дезинтегрированный  $\times 350$ .  
Цена деления  $1 = 3,87 \text{ м}$ .



суммы этих окислов обычно ниже указываемого предела 0,5%; так типовой молотый мел, имеющийся в коллекции стандартов завода „Красный Треугольник“, содержит полоторные окислы в количестве всего 0,22%.

Вообще содержание окиси алюминия не играет особой роли; что же касается железа, то его наличие выше известного предела сказывается на потемнении белых изделий, иногда в виде темных или даже черных пятен (вследствие образования черного сернистого железа,  $\text{FeS}$ ) и не имеет значения для черных галош. В случае же присутствия в меле железа в форме природной окиси указанного потемнения или образования пятен может и не быть совсем, так как известно, что природные железные краски (охры, умбры, мумии) не темнеют обычно при вулканизации (за исключением некоторых сортов мумии).

Норме содержания углекальцевой соли (не менее 97%  $\text{CaCO}_3$ ) мел обыкновенно удовлетворяет.

Под  $\text{SiO}_2$  должно понимать остаток, нерастворяющийся в разбавленной соляной кислоте. Эта сторона вопроса весьма неполно освещена в разбираемых технических условиях. Соединения кремния, в частности кремневый ангидрид, могут находиться в меле в двух формах, одинаково нерастворимых в соляной кислоте, но оказывающих противоположное влияние на резину. Одна форма, так называемая аморфная кремнекислота или аморфный кремнезем—мелкий бархатистый мягкий порошок,—никакого вреда резине не приносит и может в сущности допускаться в меле в любом количестве. Другая форма,—кристаллический кремнезем-песок, кварц и т. п. с острыми колющими краями и большой твердостью—недопустима, так как обуславливает или крупинки на поверхности резины или проколы при каландрировании тонких пластин, например, галошных передов.

Влияние на резину примеси в меле соединений магния совершенно не выяснено, но, во всяком случае, с большой долей вероятности можно полагать, что эти соединения в таком незначительном количестве, в каком они встречаются в меле, не могут оказывать заметного влияния на резину.

Относительно нормы для величины отсева нужно сказать вообще, что этот вопрос находится у нас в совершенно неудовлетворительном состоянии<sup>1)</sup>. Причина кроется в полном разноее ассортимента сит на разных заводах Союза и часто даже на одном и том же заводе. Поэтому отсев не представляет собою величины, на которой можно с достаточной уверенностью базироваться. Кроме того методика

---

<sup>1)</sup> Подробности см. в статье П. С. Радцкого. „Журнал резин. пром.“. № 8—9, 1929 г.



лабораторного определения отсевов не унифицирована и в разных лабораториях дает различные результаты.

Упоминание в технических условиях сита с 625 отверстиями на  $1 \text{ см}^2$  не имеет практического значения, как не содержащее указания на толщину проволоки; между тем именно эти две величины (число отверстий и диаметр проволоки) и обуславливают величину отверстия, от чего, в свою очередь, зависит величина отсева. Если предположить, что проволока упомянутого сита имеет правильный диаметр, то это сито окажется несколько тоньше сита № 60 (по ленинградской нумерации—т. е. содержащее 60 отверстий на 1 линейный дюйм).

В галошных меловых применяется вообще для мела сито № 40 и лишь для передов идет № 60. Промеры этих сит оказались таковы:

№№ сит	Средняя толщина проволоки в мм	Средний размер отверстия в мм	Число отверстий		Число отверстий	
			на 1 лин. дюйм	на 1 лин. см	На 1 кв. дюйм	На $1 \text{ см}^2$
40	0,23	0,45	до 40	до 15	1600	225
60	0,10	0,39	„ 60	22—23	3600	484—329

**Дезинтегрированный мел** представляет собой молотый мел, обработанный на особых измельчающих машинах, так называемых дезинтеграторах, предназначенных для измельчения не особенно твердых материалов. Иногда дезинтегрирование соединяется с высушиванием.

**Отмученный или плавленый мел** получается путем взмучивания молотого мела с водой и пропускания такой белого цвета жидкости по жолобам через ряд отстойных бассейнов. В этих бассейнах происходит постепенное отстаивание сначала наиболее грубых частей и песка, затем в каждом последующем бассейне оседает все более и более тонкий порошок мела.

Спустив воду, осевший порошок выгребают, высушивают, размалывают и отсеивают. При тщательном ведении процесса мел получается очень чистый. Есть указания, что на мягкость такого мела оказывает значительное влияние вода: жесткая очень нежелательна.

Технические условия на дезинтегрированный и отмученный мел одни и те же. Именно: влага не выше  $0,2\%$ , нерастворимый в соляной кислоте остаток не более  $0,5\%$ , содержание  $\text{CaCO}_3$  не менее  $97\%$ , тонкость помола—при



просеивании через сито с 625 отверстиями на  $1\text{ см}^2$  не должно получаться остатка более 4% по весу.

Добавим, что удельный вес наших порошкообразных мелов колеблется в пределах от 2,69 до 2,86.

Все сказанное относительно технических условий на мел молотый относится, кроме влаги, и к рассматриваемым сортам мела. Цифра 4% отсева на указанном сите является преувеличенной, и на деле такой отсев никогда не имеет места, в особенности для отмученного мела.

В заключение описанной характеристики мела необходимо остановиться на следующем факте. Мел иногда содержит примесь кристаллического углекислого кальция (возможно кальцита), и бороться с этой примесью, повидимому, трудно. Кристаллическая модификация легко растворяется в разбавленных кислотах и может проходить через указанное сито; она достаточно мягка; чтобы быть растертой при энергичном перетирании между пальцами, но при крашении на вальцах совершенно не растирается, а при последующем каландрировании прокалывает тонкую пластину и портит ее. Кроме того смачиваемость таких включений каучуком, повидимому, ничтожна, так что они совершенно легко извлекаются из резины.

**Методы испытания мела.** При приемке мела на резиновые заводы производятся следующие испытания.

Влага определяется высушиванием навески мела в 2—3 г в течение 3 часов при  $105^\circ\text{C}$ .

Нерастворимый в соляной кислоте остаток определяется обработкой при кипячении навески в 1—2 г мела разбавленной (1:2) соляной кислотой в стакане емкостью 300—400  $\text{см}^3$ . Кислота берется в избытке так, чтобы по прекращении выделения углекислого газа и вообще по растворении всего растворимого реакция раствора была сильно кислой. Раствор фильтруют через беззольный фильтр (при неимении такого через обыкновенный, но с определенным содержанием золы), смывают нерастворившийся остаток из стакана на фильтр, промывают его 4—5 раз горячей водой; фильтр, не вынимая из воронки, подсушивают в сушильном шкафу, переносят после этого во взвешенный фарфоровый тигель, сжигают и прокалывают минут 10—15. Привес тигля, деленный на навеску мела и умноженный на 100, дает содержание нерастворимого, выраженное в процентах.

Для определения тонкости помола, имея в виду некоторую унификацию методики и ее объективность, применяется не отсеивание мела на лабораторных ситах, а отмучивание его через эти сита. Для большего приближения к техническим условиям и более полной характеристики тонкости помола мела отмучивание произво-



дится сразу и последовательно через два сита: сначала через № 60 (более редкое, чем договорное), затем № 80 (тоньше договорного). Первое помещается над вторым, в него ссыпается взятая на технических весах с точностью до 0,1 г навеска в 20 г мела, и на нее пускается не особенно сильная струя воды из водопровода. Когда отмучивание произведено, сита разнимаются и высушиваются или на электрической плитке, или в сушильном шкафу. Совершенно высушенный остаток осторожно переносится с сит на глянцевую бумагу, с нее в тарированные бюксы и взвешивается. Результат, выраженный в процентах, записывается так:

остаток, отмучиваемый на сите № 60, . . . . %
"                  "                  " № 80, . . . . %

Определение рыхлости. Некоторой характеристикой тонких минеральных порошкообразных веществ в том числе и мела может служить так называемая „рыхлость“. Определяется рыхлость так. В цилиндр с делениями на 30 см<sup>3</sup>, взвешенный на технических весах с точностью до 0,1 г, свободно насыпается до деления 25 исследуемый порошок (мел), после чего все вместе взвешивается (также на технических весах). Разность между вторым и первым взвешиваниями дает вес взятого порошка. После этого, постукиванием дном цилиндра о резиновую пластинку или о переплет книги, доводят объем порошка до наименьшей величины, т. е. когда он перестает уже уменьшаться. Утряхнув таким образом порошок, замечают деление, на котором он остановился. Вес порошка, деленный на окончательный объем после утряски, дает число, выражающее рыхлость порошка. Следовательно, это есть вес единицы объема порошка после полной его утряски. Ясно, что тот порошок, приготовленный из одного и того же материала, тоньше, у которого число, выражающее рыхлость, больше. Величина рыхлости для наших мелов обычно колеблется в пределах 0,90—1,10.

**Общесоюзный стандарт.** Существующий общесоюзный стандарт (ОСТ 418) касается „мела строительного“ и, к сожалению, совершенно не предусматривает потребности резиновой промышленности.

Указание на сито страдает тем же недостатком—отсутствием фиксированного диаметра проволоки, который отмечен выше. Узаконенная влажность: 5—7% для молотого и 1% для отмученного мела совершенно не приемлема для резиновой промышленности.

**Заключение.** Обилие, мощность и высокая степень чистоты мела союзных месторождений в связи с бурным



ростом электрификации и машиностроения создают все данные для снабжения в самом ближайшем будущем нашей резиновой промышленности мелом нужного качества. Возможно, что в связи с дешевой электрической энергией идеал современного резинщика—отмученный мел—будет заменен еще более тонким, сухим, совершенно лишенным песка и кальцита— отвеянным мелом.

### Барит

Барит или тяжелый шпат представляет собою природную сернобариевую соль— $\text{BaSO}_4$ .

СССР обладает довольно многочисленными месторождениями барита, мощность которых вполне способна покрыть потребность нашего внутреннего рынка. Цвет барита, в зависимости от примесей (соединения железа, свинца и пр.), бывает весьма различный—от снежно-белого, синеватого до красно-бурого. Лучшие месторождения, почти совершенно чистого барита расположены на Кавказе, в б. Кутаисской губернии и на Урале, близ гор. Миасс <sup>1)</sup>.

Вблизи Ленинграда, на Южном Оленьем острове в Онежском озере, также есть не бедное месторождение барита, но, к сожалению, красноватого цвета.

В резиновой промышленности барит применяется, во первых, благодаря своей высокой химической инертности (нерастворимость в воде и кислотах), как наполнитель со специальными свойствами для кислотоупорных изделий (специальная обувь, рукава и пр.), консервных колец и др.; во вторых, благодаря высокому удельному весу (4,5), как утяжелитель.

**Технические условия.** Согласно принятым в резиновой промышленности техническим условиям на барит, его удельный вес может колебаться в пределах от 3,95—4,50, он не должен содержать песка и видимых на глаз кристаллов после просеивания через сито № 100.

Рыхлость барита обычно варьирует между 2,55—2,62.

Удельный вес порошкообразного барита определяется при помощи пикнометра следующим образом: на аналитических весах взвешивается порожний пикнометр, вес его вычитается из всех последующих взвешиваний, и потому в окончательную формулу мы его не будем вводить. Пикнометр употребляется в виде цилиндрической или круглой колбочки с пришлифованной стеклянной пробкой, снабженной капиллярным каналом.

Наиболее удобная емкость пикнометра 50  $\text{см}^3$ , можно пользоваться и пикнометром на 25  $\text{см}^3$ .

---

<sup>1)</sup> См. статью А. А. Мамуровского в т. I „Источники минер. сырья для химической промышленности“, 1927 г., стр. 143.



Взвесив пикнометр, наполненный водой, получим вес воды в объеме пикнометра. Затем, в пустой высушенный пикнометр берем навеску барита, насыпав его в пикнометр слоем в 2—3 мм толщиной и взвесив все вместе. Далее поверх взятой навески наливаем около третьей части пикнометра водой, осторожным вращательным движением взмучиваем барит, подогреваем, вынув пробку, минут 10—15 на водяной бане и еще горячий ставим в эксикатор, из которого при помощи водяного насоса эвакуируем воздух.

Делается это для того, чтобы возможно полнее удалить из порошка воздух, присутствие которого весьма сильно сказывается на результате опыта. Продержав пикнометр (без пробки) минут 10—15 в вакуум-эксикаторе, дают ему вполне охладиться, доливают водой и взвешивают.

Пусть:

- 1) вес воды в объеме пикнометра . . . . .  $P$
- 2) вес взятого порошка (навеска) . . . . .  $P_1$
- 3) вес порошка с водой . . . . .  $P_2$

Тогда вес воды в объеме, занимаемом взятой навеской, будет:

$$P - (P_2 - P_1),$$

а удельный вес вычисляется по формуле <sup>1)</sup>:

$$d = \frac{P_1}{P - (P_2 - P_1)}.$$

Песок в барите можно обнаружить при помощи качественной пробы. Для этого в обыкновенную пробирку насыпают на высоту около 0,5 см исследуемый порошок, доливают на высоту около 1/3 пробирки концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84) и осторожно подогревают (сбоку, а не снизу!). Барит растворится с образованием кислой сернобариевой соли  $Ba(HSO_4)_2$ , песок глина и пр. не растворятся и будут ясно видны.

В случае удельного веса ниже указанной нормы, необходимо сделать качественную пробу на присутствие гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (уд. в. 2,32) или ангидрита  $CaSO_4$  (уд. в. 2,9). Для такой пробы порошок (сколько поместится на кончике перочинного ножа) сплавляют в платиновом тигле с углекислым калием-натрием (можно приготовить смешанием безводных поташа и соды в молекулярных отношениях) до получения совершенно прозрачного сплава. Сплав выщелачивают небольшим количеством горячей воды, фильтруют и промывают углекислые соли на фильтре горячим раствором

<sup>1)</sup> Определение удельного веса производится при температуре весовой комнаты лаборатории, и никаких поправок на температуру не делается.

соды, до исчезновения в промывных водах реакции на ионы  $\text{SO}_4$ .

Подставив под воронку чистый стакан, осадок на фильтре растворяют в разбавленной соляной кислоте, к фильтрату прибавляют аммиак до слабого запаха, нагревают до начала кипения, отфильтровывают могущие быть гидраты окисей алюминия и железа, к фильтрату прибавляют крепкой уксусной кислоты до кислой реакции и избыток раствора двухромовокислого калия, нагревают до начала кипения и отфильтровывают желтый осадок хромовокислого бария  $\text{BaCrO}_4$ . К части уксуснокислого фильтрата от хромовокислого бария прибавляют гипсовой воды—белый осадок доказывает присутствие стронция. Если стронций есть, то к остальной части фильтрата, нагретой до кипения, приливают горячий концентрированный раствор серноаммонийной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и, дав осадку отстояться, отфильтровывают его ( $\text{SrSO}_4$ ). К фильтрату прибавляют аммиак до щелочной реакции, доводят до кипения и к кипящему раствору приливают горячий раствор щавелево-аммонийной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Появление белого осадка указывает на присутствие кальция.

### Гипс

Гипсом называется широко распространенный в природе минерал состава  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Распространены его месторождения и в СССР; из них можно назвать: Украину, Урал, Оренбургский и Казанский районы и др. Тонко измельченный, он применяется в резиновой промышленности в качестве дешевого наполнителя.

В зависимости от примесей, главным образом окислов железа, гипс бывает окрашен в различные цвета; чистый гипс—в виде микроскопических кристаллов или размолотый в порошок—белого цвета. Строение гипса кристаллическое, формы его природных образований различны: гипс бывает в виде крупных прозрачных кристаллов, мелкокристаллического строения, волокнистый полупрозрачный (минерал селенит желтоватого и золотисто-красного цвета).

Упомянутая двуводная соль при нагревании приблизительно до  $130^\circ\text{C}$  теряет часть воды, переходя в соль состава  $2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , называемую иногда полуводным гидратом, штукатурным гипсом или алебастром. Двуводная соль содержит 20,9% воды, полуводная же 6,2%. Растворимость в воде подследней соли значительно выше, чем первой: так двуводная соль растворяется в литре воды при  $0^\circ$  в количестве около 2 г, полуводный же гидрат при той же температуре растворяется в количестве почти 11 г в литре воды. При нагревании до более высокой температуры гипс переходит в безводную соль  $\text{CaSO}_4$ , на воздухе притягивающую



влагу и постепенно переходящую в полуводную и отчасти двуводную соль. Продажный гипс и представляет собою обыкновенно смесь всех этих трех солей. Этот продажный, так называемый жженный гипс при замешивании с водой дает тесто, превращающееся через некоторое время, различное для разных сортов гипса, в твердую массу. Если гипс нагреть выше  $200^{\circ}\text{C}$ , то получается гипс, обожженный „на мертво“; такой гипс очень медленно соединяется с водой и не образует затвердевающего теста, не „схватывается“, как говорят.

При долгом хранении жженого гипса, даже без доступа атмосферной влаги, происходит перераспределение кристаллизационной воды, ведущее к образованию смеси двуводной соли с безводной (в природном состоянии называемой ангидритом: минерал состава  $\text{CaSO}_4$ ). Эта последняя смесь неспособна к затвердеванию.

**Технические условия и общесоюзный стандарт.** Согласно техническим условиям резиновой промышленности, гипс, применяемый в производстве, должен быть белого цвета; потеря при нагревании его в течение 2 часов при  $200^{\circ}\text{C}$  не должна превышать 10%; не должен содержать кремнезема; железа и алюминия допускаются лишь следы.

Удельный вес порошка гипса обычно 2,2—2,4, рыхлость 1,4.

Навеску гипса в 1—2 г помещают в фарфоровом тигле, в толстостенный муфель или, за неимением такового, просто в песчаную баню и, вставив в муфель или в песок термометр, нагревают при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение часа и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Как видно из нормы, — не больше 10% убыли; резинщики предпочитают гипс, состоящий по большей части из полуводного гидрата, но в тоже время некоторые из них высказывают мнение, что гипс, идущий для резиновых смесей, не должен обладать хорошей „схватываемостью“, т. е. предпочитают упомянутый выше тип залежалого гипса. Специальных исследований по этому вопросу, насколько нам известно, не существует.

Общесоюзный стандарт на гипс (ОСТ 419) касается гипса штукатурного (алебаstra) и совершенно не предусматривает нужд резинового производства.

## ОСТАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Остальные применяемые в резиновом производстве, наполнители и подсобные вещества принадлежат к веществам силикатного характера. Сюда можно отнести: каолин, тальк, молотую слюду, инфузорную землю, пемзу, молотое стекло и некоторые другие.

Прежде чем перейти к рассмотрению каждого из перечисленных материалов в отдельности, необходимо сказать несколько слов вообще об их значении для резиновых смесей и о перспективах, открывающихся в этом вопросе.

Далеко не все ясно в этой области, однако уже теперь с несомненностью можно сказать, что та или иная обработка некоторых из этих материалов, размер, форма и строение их частиц, примеси, которые они содержат, — все это может сообщать им то свойства простых наполнителей, то свойства активных наполнителей-усилителей.

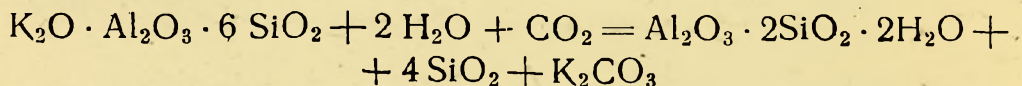
Одни только глины, этот широко распространенный и часто весьма дешевый природный продукт, представляют собою неисчерпаемый материал для исследования химика-резинщика, и удачное разрешение вопроса об их обработке и применении немедленно скажется на сильном удешевлении резиновых изделий, на разгрузке химических заводов, вырабатывающих глет, окись цинка, магнезию и проч. для резиновой промышленности, что даст возможность расширить их выработку в другом направлении и, наконец, освободит значительное количество некоторых исходных материалов, например, свинца и цинка, для тех изделий, в которых они являются более незаменимыми. Облегчение и более рациональное использование железнодорожного транспорта играет тут также не последнюю роль.

Вместо того, чтобы везти каолин из Бердичевского и Мариупольского округов, возможно удастся использовать глины Ленинградской области, вместо уральского талька — отбросы слюды Карелии или „горшечный камень“ Боровичского района.

Следует отметить, что удачное разрешение многих из этих вопросов зависит также от снабжения обрабатывающей сырье промышленности измельчающими машинами; этими машинами, в особенности дающими нужную резиновым заводам высокую тонкость и чистоту помола, мы пока очень бедны.

### Каолин

Каолин или фарфоровая глина есть продукт разложения полевошпатовых пород действием атмосферной воды и углекислоты:



полево шпат

каолинит

По определению проф. П. А. Земятченского: „Всякая глина представляет смесь различных минералов



в различных количественных отношениях. Одна группа этих минералов, будучи выделена из глины, лишена пластичности, другая группа проявляет эти способности в высокой степени. За последней группой частиц целесообразно сохранить название глинистой субстанции“.

Кроме упомянутой глинистой субстанции, каолин содержит влагу, незначительное количество гуминовых веществ (часто лишь следы) и различные минералы—главным образом полевого шпата, слюду и кварц (песок).

Анализ, выявляющий содержание глинистой субстанции, полевого шпата и кварца, носит название рационального анализа.

Вот результаты рационального анализа некоторых каолинов в процентах на сухой материал:

Каолины	Турбовский	Волнов- ский	Проснян- ский	Глуховец- кий I сорта	Цетлицкий стандарт- ный
Составные части					
Глинистой субстанции . . .	94,55	98,70	98,02	98,52	98,4
Кварца . . . . .	1,73	кварц { 1,30	1,17	0,51	1,2
Полевого шпата. . . . .	3,72	слюда {	0,81	0,97	0,4

Что же касается химического состава, то нижеследующая таблица <sup>1)</sup> дает сводку результатов химического анализа некоторых сортов каолина:

	Глуховецкий каолин				Английск. экспорт. в Италию	Цетлицкий стандарт. Прима	Турбовский	Преображ. Волнових-ский
	I сорт		II сорт					
Потеря при прокали- вании . .	13,56	13,64	13,27	13,73	10,16	13,58	12,06—14,19	13,35—14,25
Кремнезем (SiO <sub>2</sub> ) . .	47,87	46,71	46,31	46,93	49,96	46,09	48,68—46,00	45,45—47,49
Глинозем (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). .	37,15	39,11	38,89	38,02	36,73	39,28	36,52—38,81	37,30—39,81

<sup>1)</sup> Данные этой таблицы взяты из книги пр. Б. С. Лысина и инж. Е. А. Галабутской. Материалы к изучению каолинов Украины, 1929 г., стр. 230; данные предыдущей табл.—оттуда же, стр. 229.

Продолжение таблицы

	Глуховецкий каолин				Английск. экспорт. в Италии	Цетлицкий стандарт. Прима	Турбовский	Преображ. Волновах-ский
	I сорт	II сорт						
Двускись титана (Ti O <sub>2</sub> ) . .	не опр.	0,30	0,90	0,80	0,05	сл.	0,48— 0,67	0,40— 0,89
Окись же- леза (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). .	0,95	0,32	0,63	0,41	0,27	0,76	0,61— 0,89	0,35— 0,86
Известь (CaO) . .	0,50	0,19	0,25	0,15	0,35	0,15	0,26— 0,88	0,13— 0,50
(Магнезия (MgO) . .	—	нет	нет	сл.	—	не опр.	сл.	0,15— 0,17
Ангидрид серной кисл. (SO <sub>3</sub> ). .	следы	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.— 0,12	0,00— сл.
Окись ка- лия (K <sub>2</sub> O). .	—	сл.	не	опр.	сл.	0,12	{ 0,10— 0,75	сл.— 0,13
Окись нат- рия (Na <sub>2</sub> O). .	—	сл.	не	опр.	сл.	0,03		
Влага ги- гроскопиче- ская . . .	—	2,22	2,54	—	—	—	—	—
Остаток на сите в 10 000 отверстий на кв. см .	—	—	—	—	5,45%	—	0,13	0,019— 0,199

Цифры гигроскопической влаги в этой таблице не входят в общую сумму.

Следующая таблица дает среднюю величину зерна и удельный вес некоторых коалинов:

Сорт каолина	Величина зерна в ми- кронах	Удельный вес, опред. пикнометром
Глуховецкий . . . . .	3,2	2,588
Цетлицкий . . . . .	4,8	—
Турбовский . . . . .	2,8	2,504
Просняновский . . . . .	4,3	—
Волновахский . . . . .	3,0—3,5	2,552—2,571
Киянский . . . . .	2,87	2,593
Райковский . . . . .	2,4	2,508
Лозовиковский . . . . .	3,8	2,595



**Применение.** Не будет преувеличением сказать, что каолин в современной мировой экономике играет не меньшую роль, чем каучук.

Немногие отрасли промышленности могут обходиться без каолина или изделий из него; не обходится без него и резиновая промышленность.

К сожалению, приходится констатировать, что насколько разработаны наши знания относительно каолина для нужд, например, фарфоро-фаянсового производства, настолько они же темны, неопределенны, не систематизированы, чисто рецептурны так сказать с точки зрения резинового производства.

Трудно сказать, чем объясняется такое положение вещей, обилием ли других важнейших и интереснейших проблем в области каучука и резиновой промышленности или чем другим; но в условиях нашего современного строительства, при внедрении начал плановости и рационализации, вопрос об изучении каолинов и вообще глин с точки зрения резинового производства приобретает актуальнейшее значение.

Наши представления о коллоидном строении каучука и резины указывают нам те пути, в направлении которых должны производиться нужные исследования в первую очередь.

Химическое исследование каолина должно коснуться заключающихся в нем соединений железа и титана, растворимых в виде соединений <sup>1)</sup>, конституционной воды и органических примесей.

Физическое исследование, несомненно, пойдет в направлении разделения каолинов на отдельные фракции по величине зерна, измерения величины зерна, изучения его структуры и характера поверхности в связи с адсорбционными свойствами и изучения влияния примеси слюды.

В высшей степени интересно также проследить влияние обработки каолинов, предназначенных для резиновой промышленности, на их поведение в смесях.

Согласно положению, выдвинутому Thiss'ом <sup>2)</sup>, свойства каолина, как усилителя, находятся в зависимости от его адсорбционной способности.

Именно, чем сильнее адсорбционная способность каолина в отношении таких органических красителей, как, напр., малахитовая зелень и друг., тем слабее проявляется его усиливающее действие в резине. Высокая адсорбционная способность сильно сказывается и на поглощении каолином ускорителей, вследствие чего сильно понижается активность последних. Для восстановления в полной мере

---

<sup>1)</sup> Для глуховецкого каолина, напр., 0,12—0,14 %.

<sup>2)</sup> J. I. E. Ch. 17. 1165, 1925.



активности ускорителя требуется увеличение его дозы в резине, после чего разница между различными сортами каолинов сглаживается <sup>1)</sup>). Любопытны ориентировочные наблюдения <sup>2)</sup>), произведенные нами над адсорбционной способностью и поведением в резиновых смесях прославленных каолинов „Catalpo“ и „Dixie-clay“ и нашего глуховецкого каолина.

В качестве объекта адсорбции был применен Malachitgrün (малахитовая зелень). Адсорбционная способность наших каолинов действительно оказалась значительно более высокой, чем упомянутых Catalpo и Dixie-clay. Что же касается усиливающего действия каолина в резине, то наш глуховецкий каолин показал таковое даже в несколько большей степени, чем Catalpo и Dixie-clay.

Повторяем, что это наблюдение носит чисто ориентировочный характер и нуждается еще в тщательной разработке.

Примечательно то, что упомянутые марки каолинов, Catalpo и Dixie-clay, являются продуктами специальной переработки.

Так, Catalpo получается путем дефлокуляции фарфоровой глины China-clay при помощи раствора соды; в этой щелочной среде оседают частицы неколлоидных размеров, остается тончайшая суспензия, которую коагулируют квасцами, коагулом высушивают и размалывают.

Dixie-clay получается путем нагревания глины, добываемой в Южной Каролине в САСШ, до высокой температуры и размалывания в горячем состоянии.

Эти способы обработки уже зарекомендовавших себя материалов останавливают внимание на следующем.

Известно, насколько сильным действием на фарфор и глины обладают водные растворы углекислых щелочей, разрушая их с образованием щелочных силикатов (жидкое стекло). Возможно, что эти последние, заполняя поры частиц глины и сглаживая их поверхность, обуславливают понижение адсорбционной способности каолина и, следовательно, повышение его активности в резиновых смесях.

С другой стороны, высокая температура, применяемая при изготовлении Dixie-clay, понижает содержание конституционной воды, вызывает его усадку и тем производит изменение структуры и величины его частиц.

Таким образом, как видно, оба описанные способа преследуют цель увеличения тонкости и уменьшения адсорбционной способности каолинов.

Существует еще способ, придающий каолину высокую степень тонкости,—это способ „загнивания“. Известно, что

<sup>1)</sup> См. F. Kirchhoff. Fortschritte in der Kautschuk-Technologie, стр. 62.

<sup>2)</sup> Более обстоятельное исследование в этой области производится по мысли автора в Центр. лаборатории завода „Красный Треугольник“.



китайские мастера оставляли каолин вылеживаться в течение ста лет; таким образом дед заготавливал материал, которым мог пользоваться только внук.

Фарфоровые изделия, приготовленные из такого материала, отличаются большой тонкостью и полупрозрачностью. Нам не известно, пытались ли испытывать влияние подобного материала на резину и какова его адсорбционная способность, но попытки искусственного ускорения процесса загнивания существуют, хотя они и не привели еще к определенным результатам и нуждаются в тщательной разработке.

Белый цвет каолина необходим для белых резиновых изделий и вовсе не обязателен для других изделий.

Отсюда понятно, какое значение приобретает изучение цветных глин, месторождения которых в СССР богаты и многочисленны, а многие из них к тому же расположены вблизи резиновых заводов. Вопрос этот почти еще не затронут и открывает широкое поле исследователю. Наличие во многих упомянутых глинах битуминозных и гуминовых включений делает эти глины особенно интересными, так как многие битумы оказываются весьма полезными в резиновых смесях, но это же и усложняет вопрос об их переработке. Именно, при обыкновенном прокаливании возможно коксование органического вещества, поэтому может быть окажутся полезными методы сухой перегонки, не доводя до образования угля или применяя вакуум.

Применение каолина в СССР. Не будет ошибкой сказать, что на резиновых заводах Союза каолин пока применяется лишь в качестве наполнителя.

**Технические условия.** Технические условия, действовавшие на основании договора б. Резинотреста с трестом „Минеральное сырье“ до настоящего времени следующие:

Физико-химические данные	Глуховецкий отменный 1 сорта	Украинский отложной 1 сорта
а) Цвет высушенного при 110° Ц каолина . . . . .	} белый с легким желтов. оттенком.	} белый с отдельн. цветн. натеками
б) Кондиционная влажность . . . . .		
в) Среднее содержание $Fe_2O_3$ . . . . .		
г)     "             "     окиси Ti . . . . .		
д)     "             "     механических примесей (сито с 4900 отв. на $см^3$ ) <sup>1)</sup> . . . . .	0,5%	1,5%

Примечание: Для обоих каолинов допускаются отклонения в следующих пределах: для окиси железа и титана—0,3%, для механических примесей—0,2%.

<sup>1)</sup> Это сито № 70 по метрической и около № 120 по нашей номенклатуре.

Из утвержденного, как обязательный, с 1 января 1931 г. общесоюзного стандарта на каолин (ОСТ 1427) приводим выписку технических условий на каолин для резиновой промышленности.

а) Цвет как сухого каолина, так и после специального обжига не нормируется.

б) Количество механических примесей 1-й сорт 2-й сорт

1. Каолин отмученный

Остаток на сите с 900 отверстиями на 1 см <sup>2</sup> . . . . .	отсутствие	
Остаток на сите с 4 900 отверстиями на 1 см <sup>2</sup> не более . . . . .	0,1%	0,5%
Остаток на сите с 10 000 отверстиями на 1 см <sup>2</sup> не более . . . . .	0,5%	не нормируется

2. Каолин не отмученный

Остаток на сите с 900 отверстиями на 1 см <sup>2</sup> не более . . . . .	0,1%	0,1%
Остаток на сите с 4 900 отверстиями на 1 см <sup>2</sup> не более . . . . .	0,8%	1,5%
в) Окиси железа не более . . . . .	0,7%	1%
г) Двуокиси титана . . . . .	не нормируется	
д) Ангидрида серной кислоты не более . . . . .	0,2%	0,3%

Влажность отмученного каолина—не более 10% и не-отмученного каолина—не более 15%.

Примечание. До 1 января 1931 г. разрешается выпуск каолина с содержанием влаги до 30%.

Хотя каолин, удовлетворяющий приведенному стандарту, и будет повидимому вполне удовлетворительным наполнителем, все же надо признать, что даже первых шагов к использованию каолина, как пигмента-усилителя, пока еще не сделано.

Фактически при массовых приемках каолина довольствуются пока определением влажности и песка. Эти определения производятся следующим образом.

Влажность определяется высушиванием навески в 3—4 г при 110°Ц в течение 3-х часов.

Песок определяется отмучиванием взятой на технических весах навески в 50 г через сито № 120. Отмучивание производится многократным погружением сита с навеской каолина (но не до краев борта сита) в переменяемую время от времени воду до тех пор, пока вода не будет оставаться совершенно прозрачной. Сито с непрошедшим сквозь него остатком высушивается в термостате при 105—110°Ц, высушенный остаток переносится на глянцевую бумагу и с нее ссыпается в тарированную бюксу. Привес бюксы, умноженный на 100 и деленный на навеску, дает содержание песка (и крупных частиц), выраженное в процентах.



Часто вместо погружения сита с навеской каолина в воду пользуются просто промыванием навески на сите струей воды из водопровода.

Общая характеристика поступающего на резиновые заводы каолина. Если в отношении содержания песка поступающий в распоряжение резиновой промышленности материал более или менее удовлетворителен, то нельзя того же сказать о влажности, которая редко соответствует кондициям, доходя до 30%. Во всех этих случаях на излишнее против кондиций содержание влаги делается скидка, и производится перерасчет железнодорожного тарифа. Самый же факт провоза на большое расстояние груза, содержащего около одной трети по весу воды, до сих пор во внимание не принимается, равным образом, как и невозможность применения такого материала в резиновых смесях без предварительной просушки.

Что же касается, как упомянуто выше, содержания песка, то незначительное его количество терпимо для некоторых асбестовых изделий, напр., толстого картона, но совершенно недопустимо в резиновых смесях, закрывая дорогу к внедрению каолина в тонкие смеси для ответственных изделий.

Кроме песка, во всех каолинах обнаруживается слюда, но совершенно белая и в состоянии очень тонкого раздробления. Принимая во внимание (см. ниже), усиливающееся потребление в Америке тонкой молотой слюды в качестве наполнителя, трудно ожидать отрицательного действия этой составной части каолина на резину.

### Тальк

Тальк представляет собою водусодержащий силикат магния состава  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в котором обыкновенно часть магния замещена двухвалентным (закисным) железом (до 4%).

Минерал приведенного состава встречается в природе в виде двух разновидностей: или в виде рыхлой жирной на ощупь массы, легко поддающейся весьма тонкому измельчению, собственно тальк—или в виде плотных масс, приобретающих большую твердость после обжига, известных под именем стеатита или жировика.

Крупные месторождения талька находятся в Америке (САСШ и Канада), в Европе—во Франции, Норвегии, Богемии и в СССР—на Урале и на Кавказе.

**Строение талька**—мелкокристаллическое (гексагональные таблички), цвет—серебристо-белый или серый, часто яблочно-зеленый, иногда желтоватый. Тальк является пре-



красным изолятором тепла и электричества; вполне кислотоупорен, может быть расплавлен только при наличии некоторых примесей.

**Добыча и обработка.** Теперь на Урале выломанные из породы куски талька после сортировки по чистоте и цвету размалываются на упоминавшейся уже нами валковой мельнице Раймонда, соединяющей весьма тонкий размол с полным высушиванием.

В виду того, что в тальке попадают тонкие вкрапления магнитного железняка ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , т. е.  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а также порошка металлического железа (возможно попадающего в тальк от трущихся железных частей мельницы), то для очищения его от этих примесей размолотый и просеянный продукт дважды пропускают через магнитный сепаратор. Последний представляет собою довольно сильный электромагнит, долженствующий своим притяжением удалять из проходящего под ним тонким слоем порошка талька магнитный железняк и металлическое железо.

К сожалению, эта магнитная сепарация далеко не вполне достигает своей цели. Это видно из того, что в большинстве партий уральского талька, полученных резиновыми заводами Союза, с совершенной ясностью установлено наличие как магнитного железняка, так и металлического порошкообразного железа. Установить это очень легко, если 50—100 г талька в поместительной фарфоровой чашке подвергнуть отмучиванию струей воды из водопровода. Благодаря большой разнице в удельных весах (тальк 2,6—2,7;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  — 5,16; Fe — 7,86), тальк легко вымывается через края чашки, а тяжелые примеси остаются на дне и могут быть подвергнуты микроскопическому и химическому исследованию.

Опыт, поставленный в Центральной лаборатории завода „Красный Треугольник“ с лабораторным электромагнитом, показал, что рассматриваемые примеси ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe) извлекаются магнитом из талька лишь в незначительном количестве. Дело повидимому объясняется сильно выраженными изолирующими свойствами талька, который, обволакивая частички магнитного железняка и железа, препятствует притягиванию последних магнитом.

В резиновом производстве тальк находит применение и как наполнитель, и как пудра; он находит также применение и как материал для набивок сальников.

Когда резиновые изделия подвергаются вулканизации в тальке, то часто практикуется многократное его применение, поэтому при вулканизации белых изделий важно отсутствие или, в крайнем случае, незначительное содержание упомянутых выше примесей железа и его окислов, так как наличие этих примесей обуславливает потемнение (часто



весьма сильное) талька при вулканизации и ограничивает таким образом его применение только ассортиментом темных изделий.

Встречающееся применение талька как наполнителя, в качестве электроизоляционного материала, конечно, не может совершенно допускать упомянутых примесей Fe и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , как понижающих в сильной степени сопротивление пробиваемости электрическим разрядом.

**Технические условия.** Общесоюзного стандарта на тальк пока не существует. Технические условия на тальк в резиновой промышленности Союза в настоящее время таковы.

Влаги не более 0,2%, потеря при прокаливании не более 8%, при чем тальк не должен спекаться и темнеть; нерастворимый остаток при обработке 10% соляной кислотой в течение 1 часа при 100° Ц—не менее 92%; не должно выделяться  $\text{CO}_2$ ; помол: через сито (№ 150) с 3600 отверстий на 1  $\text{см}^2$ —без остатка;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 1%.

Влага определяется обычным путем—высушиванием навески (ок. 1 г) в термостате при 105° Ц в течение 3-х часов; Она редко превышает установленную норму, часто значительно ниже ее.

Потеря при прокаливании определяется прокаливанием навески ок. 0,3—0,5 г на сильной газовой горелке до постоянного веса.

Норма „не больше 8%“ взята с избытком, так как если подсчитать, что может потерять при прокаливании тальк, отвечающий формуле  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , то окажется, что потеря выразится всего в 4,2%, принимая же во внимание наличие в тальке кроме окисного железа еще закисного и металлического, при чем последние два при прокаливании, присоединяя кислород, окисляются, переходя в окислы трехвалентного железа, совершенно очевидно, что приведенная „идеальная“ цифра (4,2%) еще уменьшится.

Тем не менее величина „потери при прокаливании“, допускавшаяся в старых технических условиях даже до 10%, считается довольно показательной, так как служит до некоторой степени критерием чистоты талька и допустимой примеси других минералов, из которых, например, природные углекислые соли, как-то: мел ( $\text{CaCO}_3$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ), доломит ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) и пр., дают высокую потерю при прокаливании; равным образом минералы с высоким содержанием конституционной воды, также примесь сернистых минералов, переходящих при обжиге в окиси (замена серы кислородом), примесь органических (битуминозных, гуминовых) веществ—все это сказывается на повышении „потери при прокаливании“.

С другой стороны, требование неспекаемости и отсутствия потемнения при прокаливании преследует ту же цель—



возможную чистоту талька. Как выше отмечено, вполне чистый тальк не плавится, спекание же обуславливается начинающимся плавлением некоторых примесей. Что же касается потемнения при прокаливании, то оно может быть вызвано присутствием легко разлагающихся под влиянием жара соединений железа (главным образом, закисного, так как перемена цвета тогда резкая: из белых и яблочно-зеленых в красно-бурые окисные соединения) и марганца, вероятно, тоже двухвалентного. Присутствие последнего элемента, хотя он вообще почти всегда сопутствует железу, повидимому очень редко можно констатировать в тальке, или же он там в таком незначительном количестве, что, вероятнее, требует для своего открытия специальных приемов.

В получаемом резиновыми заводами Союза тальке иногда обнаруживается очень легкая спекаемость; потемнение же наблюдается всегда и часто в очень сильной степени.

Нерастворимый в 10%-ной соляной кислоте остаток не представляет интереса для резинщика; гораздо интереснее фильтрат от этого остатка, как содержащий железо. Однако нельзя согласиться с приписываемыми техническими условиями: концентрацией кислоты (10%-ная) и обработкой в течение 1 часа при 100° Ц, т. е. на кипящей водяной бане. Дело в том, что, как известно, магнитная окись железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) очень трудно растворяется в кислотах и нельзя ожидать, что часовой обработки на паровой бане 10%-ой соляной кислотой окажется для этого достаточно. Действительно поставленные в этом направлении опыты вполне это и подтвердили. Оказалось, что для полного растворения магнитного железняка требуется не менее, чем получасовое кипячение с концентрированной соляной кислотой (уд. в. 1,19), разбавленной равным объемом воды <sup>1)</sup>.

В виду изложенного, определение нерастворимого в 10%-ной соляной кислоте остатка при оценке качества талька совсем не производится, взамен чего производится определение железа следующим образом.

Определение растворимого в разбавленной (1:1) соляной кислоте железа. Навеску от 0,2 до 0,5 г талька кипятят в продолжение 40 минут с 100  $\text{см}^3$  разбавленной (1:1) соляной кислоты в стакане на 250—300  $\text{см}^3$ , закрытом часовым стеклом <sup>2)</sup>. По истечении этого времени к кипящему раствору прибавляют из капельницы 20 капель концентрированной азотной кислоты

---

<sup>1)</sup> Это дает концентрацию приблизительно 18,5%  $\text{HCl}$ .

<sup>2)</sup> Закрывание часовым стеклом удобно, когда стакан снабжен носиком.



(уд. в. 1,40) для окисления закисного железа в окисное, кипятят еще минут 5, прибавляют около 50 см<sup>3</sup> горячей воды, вновь доводят до кипения, фильтруют в стакан такой же емкости, как и первый, тщательно обмывают первый стакан горячей водой, сливая ее через фильтр, и 4—5 раз промывают остаток на фильтре горячей подкисленной соляной кислотой водой.

Фильтрат доводят до кипения и к кипящему раствору осторожно прибавляют перегнанный (не содержащий углекислой соли) аммиак до исчезающего запаха (щелочная реакция)<sup>1)</sup>. Выпавший красно-бурый осадок гидрата окиси железа тотчас же отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают 5—6 раз горячей содержащей азотнокислый аммоний (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) и несколько капель аммиака водой, переносят вместе с фильтром в небольшой тарированный фарфоровый тигель, высушивают в термостате, затем сжигают и минут 5 прокаливают. Привес тигля, деленный на навеску и умноженный на 100, дает общее содержание растворимого в описанных условиях железа, выраженного в виде окиси (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в процентах.

Общие замечания о содержании железа в тальке. Ограничивая содержание железа в тальке не более 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, технические условия имеют в виду именно потемнение талька в условиях вулканизации. Однако, как правило, это содержание железа превышает норму, доходя до 6%, а иногда и выше.

Характерную качественную пробу на потемнение можно производить при помощи сероводородной воды. В пробирку насыпают тальк на 2—3 см, приливают на 1/2—2/3 пробирки сероводородной воды и несколько раз сильно встряхивают. Некоторые сорта талька делаются при этом черными, как сажа, некоторые темнеют очень слабо или иногда вовсе не темнеют, промежуточные между этими крайними случаями градации как по силе потемнения, так и по времени наступления его чрезвычайно разнообразны.

---

<sup>1)</sup> Если необходимо получить осадок гидрата окиси железа, вполне свободный от гидрата окиси могущего присутствовать алюминия, то, осаждение нужно вести сначала при помощи крепкого (30%-ного) раствора едкого натра, прибавляя его в избытке. Такой сильно щелочной раствор разбавляют равным количеством горячей воды, доводят до начала кипения фильтруют, промывают осадок гидрата окиси железа на фильтре 2—3 раза горячей, слегка подщелоченной едким натром водой, растворяют, подставив под воронку новый стакан, на фильтре в горячей разбавленной (1:4 азотной кислоте и, доведя раствор до кипения, осаждают Fe(OH)<sub>3</sub> аммиаком, как выше описано.

В случаях предъявления рекламации на основании повышенного содержания железа, анализ нужно производить именно этим путем, гарантирующем отсутствие в получаемом осадке не только могущего быть марганца, но и алюминия.



Во всяком случае, как правило, почти не имеющее исключения, потемнение объясняется именно примесями металлического железа и его окислов, ибо тальк, обработанный, как выше описано, соляной кислотой, уже теряет способность темнеть от сероводородной воды.

Появляющиеся иногда на вулканизуемом в тальке „белом товаре“ отдельные черные точки обычно обуславливаются образовавшимся сернистым железом, что легко доказать, поместив на такую черную точку каплю разбавленной соляной кислоты: черная точка в таком случае быстро исчезает.

О присутствии в тальке углекислых соединений (карбонатов) судят лишь качественно, наблюдая выделение пузырьков газа при обливании талька разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Выделение мелких пузырьков водорода в случае присутствия металлического железа не может служить помехой наблюдению, так как характер выделения газа при заметных количествах карбонатов более бурный; слабое же выделение газа указывает либо на водород, либо на такие количества карбонатов, которые спокойно могут быть оставлены без внимания.

Тонкость помола талька проверяется на сите № 120, которое тальк обычно проходит без остатка. Иногда производят определение рыхлости, которая в среднем выражается числом 1,25.

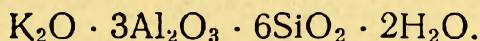
**Возможность замены талька.** С экономической и рационализаторской точек зрения представляет интерес вопрос о возможности замены привозимого с Урала талька минералом, имеющимся в Северной области, в Боровичском районе, известным под именем горшечного камня. Это — смесь талька с минералом хлоритом, слюдой и углекислыми соединениями железа, кальция и магния. Возможно, что тонко измельченный горшечный камень окажется пригодным для пудрения, хотя, в виду своего темного цвета и высокого содержания железа, — вероятно, только для темных изделий. Опыты в этом направлении начаты.

### Молотая слюда

К другим минералам, дающим продукт, потребляемый резиновой промышленностью, принадлежат мусковит, флогопит и биотит, известные под общим названием слюды. Характерной особенностью этих минералов является их способность расщепляться на тонкие пластинки, часто обладающие высокой прозрачностью, бесцветностью и довольно значительной упругостью. Наиболее ценным в про-



мышленном отношении является мусковит (белая слюда), которому приписывается следующая формула:



Флогопит по своему составу представляет собою главным образом алюмосиликат магния, биотит (черная магнезиальная слюда) кроме K и Mg содержит еще железо. Во всех этих минералах часто присутствуют, кроме указанных элементов, еще натрий, литий (минерал лепидолит, относимый также к слюдам), кальций и марганец. Удельный вес колеблется в пределах: для мусковита 2,76—3,10; флогопита 2,78—2,85 и биотита 2,8—3,2. Тепло- и электропроводность очень малы, поэтому ценятся и применяются как хорошие тепло- и электроизоляторы.

Наиболее значительные месторождения мусковита и флогопита находятся в Азии (Индия) и Америке (САСШ и Канада); в СССР — в Карелии и в Сибири (ст. Слюдянка и Заозерная, б. Иркутской губ.).

**Применение.** В нашей резиновой промышленности слюда применяется в молотом виде, пока почти исключительно как подсобный материал, именно для промазки форм, чтобы изделия, например, автопокрышки, не прилипали к формам при вулканизации. В Америке же молотая слюда все больше и больше находит применение как наполнитель, чему не мало способствуют легкость порошка слюды, химическая инертность и удовлетворительная, повидимому, смачиваемость каучуком.

Хорошая тонкость порошка слюды достигается в Америке простым перемалыванием слюды с водой на шаровых мельницах. Вода, проникая между плоскостями спайности, способствует расщеплению слюды на все более и более тонкие листочки. А. Ле-Шателье, указывая <sup>1)</sup> на достаточную легкую возможность размалывания слюды, оговаривается, что эта легкость наблюдается лишь до известного предела тонкости порошка, после чего дальнейшее измельчение достигается лишь с большим трудом; тонкость все же может быть, хотя и с трудом, достигнута столь значительная, что слюдяной порошок, замешанный с определенным количеством воды, дает массу, обладающую пластичностью, свойственную глинам.

Торговые названия порошкообразного продукта различны, напр.: слюда молотая, мика, микасатинет и др.

Вопрос о расширении применения слюды в союзной резиновой промышленности, по нашему мнению, может представлять довольно значительный интерес как, во-первых, потому, что месторождения слюды находятся не так

---

<sup>1)</sup> А. Ле-Шателье. Кремнезем и силикаты. ГИЗ. 1929 г.



далеко от Ленинграда (в Карелии) так и, во-вторых, потому, что положительное разрешение его привело бы к использованию слюдяных отбросов (мелочи), в настоящее время пропадающих зря. Опыты в этом направлении производятся.

**Технические условия.** На молотую слюду пока не существует определенно зафиксированных технических условий. Производственные требования мастерских пневматики очень скромны, именно: на сите № 60 не должно быть отсева, и в материале не должно быть песка.

**Методы испытания.** При лабораторном испытании молотой слюды производятся определения влаги, потери при прокаливании, отсева на сите № 60 и качественная проба на присутствие песка.

Влага определяется обычным высушиванием навески около 1—2 г в термостате при 105—110° Ц в течение 3-х часов. Влага обычно ничтожна.

Потеря при прокаливании определяется прокаливанием навески около 0,5 г в платиновом тигле до постоянного веса. Теоретически в слюде из мусковита приведенного выше состава потеря при прокаливании равна 4,5%. Обычно эта цифра оказывается ниже (2,9—3,5%).

Отсев на сите № 60 определяется просеиванием навески около 20 г, взятой на технических весах с точностью до 0,1 г, через указанное сито и взвешиванием остатка на сите, если таковой имеется. Обычно наша молотая слюда проходит указанное сито полностью.

Качественная проба на песок может быть произведена взбалтыванием некоторого количества порошка в пробирке с водой. Песок оседает на дно скорее слюды и может быть исследован при помощи лупы и на ощупь.

Можно производить также осторожное отмучивание слюды струей воды в фарфоровой чашке.

## **Инфузорная земля и вещества группы кремнекислоты**

Инфузорная земля представляет собою кремневые панцыри микроскопических одноклеточных организмов полурастительного, полуживотного происхождения. Это одно из веществ, входящих в так называемую у резинщиков „группу кремнекислоты“. Вот приблизительный список веществ, относимых к этой группе, при чем, надо заметить, что многие отдельные названия являются в сущности, лишь синонимами: кизельгур, атмоид, ископаемая мука, талит, асбестин, вулкасбестин, инфузорная земля, триполитанская земля из Ливорно, из Канады, из Сирии, амфибол, тремолит, пемзовый порошок, молотое стекло.



**Месторождения** инфузорной земли имеются в сущности повсюду. Из иностранных месторождений можно отметить: САСШ (Калифорния, Новая Шотландия), Франция (Овернь, Оксильяк), Италия и Германия. В СССР залежи инфузорной земли находятся в бб. Калужской, Тифлисской, Сибирской, Владимирской, Курской, Пермской и Пензенской губ. и др.

**Состав и свойства.** По своему составу инфузорная земля является довольно чистым кремнеземом: содержание  $\text{SiO}_2$  от 88 до 96%—весьма обычно, остальное падает на воду, органические вещества, окись алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), окись железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), двуокись титана ( $\text{TiO}_2$ ), окись кальция ( $\text{CaO}$ ) и окись магния ( $\text{MgO}$ ); в очень редких случаях обнаружены следы (по перечислению?) окиси марганца ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ); относительно первых четырех веществ, пожалуй, можно сказать, что содержание их убывает приблизительно в порядке перечисления, т. е. наибольшее содержание падает чаще всего на воду, затем идут в порядке убывания органические вещества, окись алюминия и окись железа.

С физической стороны—является прекрасным электрическим и, в особенности, тепловым изолятором.

Важным свойством инфузорной земли является ее высокая поглотительная способность, чем объясняется ее широкое применение для фильтрования мутных жидкостей и их осветления.

А. Dubosc, в своей статье „Кремнезем и силикаты, как наполнители“<sup>1)</sup>, являясь горячим сторонником расширенного применения порошков „группы кремнекислоты“ в качестве весьма ценных по своим свойствам (дешевизна, химическая инертность, легкость, хорошая смачиваемость каучуком) наполнителей, отмечает в то же время, что они могут играть роль настоящих ускорителей, более выгодных, чем магнезия. Это ускоряющее действие, по мнению Dubosc'a, объясняется тем, что рассматриваемые порошки, благодаря сильно развитой пористости их частиц, окклюдуют в этих порах воздух, который, реагируя во время вулканизации с серой, дает сернистый ангидрид ( $\text{SO}_2$ ), а этот последний реагирует в свою очередь с сероводородом ( $\text{H}_2\text{S}$ ), образующимся при взаимодействии серы с органическими ускорителями, смолами и т. п. Продуктом взаимодействия сернистого ангидрида с сероводородом является, как известно, весьма активная коллоидная сера.

**Применение.** Наша отечественная инфузорная земля в этом отношении еще совершенно не изучена и пока

<sup>1)</sup> Le Caoutchouc et la Gutta-Percha, № 243, 12193 и № 244, 12226; перевод помещен в „Бюллетене“ зав. Кр. Треугольник т. II, вып. 8, август 1924 г., стр. 15—23.



рассматривается лишь как дешевый инертный наполнитель или как подсобный шлифующий материал, применяемый, например, в „пасте“ для шлифования гребней и т. п.

**Технические условия.** В связи с указанным применением инфузорной земли, а равным образом талита, триполита и прочих аналогичных кремневых соединений, технические условия для них весьма примитивны, а именно:

Потеря при прокаливании должна быть не более 5%, должен отсутствовать  $\text{CO}_2$ .

Потеря при прокаливании определяется, как всегда, прокаливанием навески около 0,5—1,0 г до постоянного веса.

На присутствие угольного ангидрида делается качественная проба соляной кислотой в пробирке.

Иногда, в связи с требованием производства, определяется отсев на сите № 60.

### Пемза

Пемза представляет собою горную породу вулканического происхождения, меняющегося состава, с преобладанием кремнезема (свыше 50% и до 80%  $\text{SiO}_2$ ); остальное падает на щелочные металлы (от 5% до 15%), воду (1—2%) и в еще меньшем количестве на железо и др. вещества. Пемза бывает различного цвета: белого, серого, буроватого—разных оттенков—светлее и темнее, обладает волокнистым строением и чрезвычайно пориста, так что благодаря наполняющему поры газу, плавает на воде. С точки зрения коллоидной химии это типичный грубый дисперсоид газа в твердом веществе.

**Главные месторождения** пемзы находятся в Италии (на Липарийских островах) и в Греции. В СССР прекрасные месторождения находятся на Кавказе (Карсской обл. б. Эриванской губ.).

В резиновом производстве пемза применяется в порошкообразном виде почти исключительно как материал для шлифования.

**Технические условия.** Для применения с упомянутой выше целью пемза должна удовлетворять следующим условиям: цвет светлосерый (буроватая не пригодна); при прокаливании на паяльном огне может лишь слегка спекаться, но не должна сплавляться; потеря при прокаливании не больше 6%; влага—не больше 1%.

Влага и потеря при прокаливании определяются обычными методами, как описано при молотой слюде.

Кроме этих двух количественных определений оказывается не бесполезным ввести качественную пробу на спо-



способность порошка пемзы давать довольно прочную взвесь в воде.

Дело в том, что часто при работе пемзовый порошок взмучивают в ведре с водой, ставят ведро на пол у шлифовального круга, покрытого сукном, и, по мере надобности, черпают из ведра на круг. Если порошок пемзы будет быстро оседать в воде, то работница будет черпать из ведра одну воду.

Для соответствующей пробы в пробирку насыпают на высоту 1—2 см пемзовый порошок, доливают почти до краев водой и, заткнув отверстие пробирки пальцем, несколько раз сильно встряхивают. Обычно часть порошка оседает быстро, другая же часть может находиться в взвешенном состоянии различное время, иногда короткое, иногда очень долгое. Наблюдения за оседанием можно делать каждые 10—15 минут в течение часа.

Возможно, что не безинтересно было бы попробовать прибавлять к быстро оседающим взвесям (грубым суспензиям) вещества в роде клея, могущие служить защитными коллоидами.

### Молотое стекло

Молотое стекло, представляющее собою обыкновенный стеклянный бой, перемолотый более или менее удовлетворительно, применяется как наполнитель для стирательных „резинок“.

**Технические условия** на молотое стекло следующие: удельный вес 2,38—2,69; свободной щелочи не более 0,1% (в перечислении на NaOH)<sup>1)</sup>.

Удельный вес определяется при помощи пикнометра (как описано при барите).

Для определения свободной щелочи навеску в 5—10 г порошка нагревают в эрленмейеровской колбе с 100—150 см<sup>3</sup> воды и титруют полунормальным раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина. Результат титрования перечисляют на NaOH и выражают в процентах.

Молотое стекло обычно содержит следы щелочности; нормируется же содержание свободной щелочи потому, что щелочь может вызвать частичное омыление того вара с серой масла (фактиса), из которого готовится радоль.

Молотое стекло бывает сильно загрязнено глиной, наждачной пылью и пр., поэтому полезно делать испытание его взбалтыванием в пробирке с водой: стекло быстро оседает на дно, глина же остается в суспендированном состоянии.

---

<sup>1)</sup> В скобках замечание автора.



Подмесь глины может еще сказываться на том, что молотое стекло с такой подмесью обладает некоторой пластичностью; например, сжатое в руке оно сохраняет полученную форму и после прекращения надавливания. Такие сорта считаются безусловно непригодными для производства радоя.

Вопрос о том, какой тонкости помол требовать от молотого стекла еще не разрешен,—указывают на желательность полного прохождения через сита № 80 или № 100.

### ГЛАВА III.

## УСКОРИТЕЛИ И АКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

### Общие замечания

К неорганическим веществам этой группы относятся или вещества основного характера, т. е. основные окислы и их гидраты, основные соли, или—из средних солей—соли щелочных металлов<sup>1)</sup> и слабых кислот, т. е. соли, сильно гидролизующиеся и дающие щелочную реакцию.

К собственно ускорителям могут быть отнесены:

а) свинцовые соединения: глет (окись свинца,  $PbO$ ) и свинцовые белила (основная углесвинцовая соль)



Эти соединения до недавнего, еще сравнительно времени были единственными, допускавшими вулканизацию в горячем воздухе.

Свинцовые белила в настоящее время не применяются из-за их большой ядовитости, да и самое производство их законом запрещено.

б) Известь, едкий натр (каустическая сода) и углекислая сода. Первые два еще употребляются для нейтрализации кислых регенератов на буферных заводах.

в) Окись магния, иначе называемая жженой магнезией, или магнезией „уста“. Основная углемagneзиевая соль, или так называемая магнезия „альба“, также является очень нежно действующим ускорителем, но главное ее значение—как пигмента усилителя.

В качестве неорганического активного наполнителя, пользуется заслуженной известностью окись цинка или цинковые белила. Особенно важно значение этого пигмента как активатора многих органических ускорителей или почти совсем не действующих, или, во всяком случае, не дающих максимального эффекта в отсутствии окиси цинка. Дей-

---

<sup>1)</sup> В том числе и группа аммония ( $NH_4$ ).



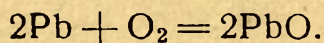
ствие окиси цинка как ускорителя совершенно незначительно.

Выдающуюся роль цинковые белила играют, как пигмент, усиливающий механические свойства резиновых изделий, их сопротивление стиранию и старению.

### Глет

Глет, являющийся по химическому составу окисью свинца,  $PbO$ , представляет собою порошок—от светложелтого до оранжевого цвета. Он обладает ясно выраженными основными свойствами, хотя и имеет характер амфотерного окисла, т. е. взаимодействует и с кислотами и с щелочами. Кислотный характер окиси свинца однако выражен слабо, так, например, при кипячении щелочных растворов (плумбитов) выделяется кристаллическая окись свинца. Окись свинца, разболтанная с водой, сообщает последней слабо щелочную реакцию, т. е. отчасти растворима в воде; растворимость эта однако же незначительна: 100 г насыщенного при  $20^{\circ}C$  раствора содержат всего 0,17 г  $PbO$ , т. е. меньше 0,2%.

**Получение.** Фабричные способы получения глета основаны на окислении расплавленного свинца кислородом воздуха.



Обыкновенно процесс ведут, продувая воздух над нагретым до  $1000^{\circ}C$  расплавленным свинцом. Делается это для того, чтобы получать глет в расплавленном состоянии, а так как температура его плавления (ок.  $888^{\circ}C$ ) значительно выше температуры плавления свинца ( $327,5^{\circ}C$ ), то и приходится этот последний нагревать до указанной выше температуры.

Расплавленный глет собирается на поверхности металла и по мере накопления стекает оттуда по специальной „глетовой дорожке“, приготовляемой, как и под печи, в которой плавится свинец, из материала, устойчивого к химическому действию глета, напр., из глинистого известняка (мергеля); эту дорожку углубляют по мере понижения уровня расплавленной массы в печи.

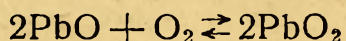
При медленном застывании расплавленного глета получается оранжево-красноватая его разновидность—так называемый золотой или золотистый глет (уд. в. 9,3); при быстром застывании—желтоватый глет-зильберглет (уд. в. 9,5). Первый при  $590^{\circ}C$  переходит в желтую разновидность.

На некоторых заводах процесс получения глета ведется путем разбрызгивания расплавленного свинца; полученная таким образом пыль жидкого свинца легко окисляется



воздухом,—но не вполне, так что полученный продукт приходится еще нагревать в особых печах для окисления значительного количества имеющегося в нем порошкообразного металлического свинца.

Все эти операции обоих процессов, связанные с нагреванием свинца и глета до высокой (ок. 1000° Ц) температуры, кроме вышеприведенной основной реакции, сопровождаются побочной реакцией образования двуокси свинца:



Кроме этой последней примеси в глете может находиться неокислившийся металлический свинец и некоторое количество веществ силикатного характера (песок, глина), попадающих главным образом из материала печи.

**Коллоидный глет.** Стремление к применению в резиновых смесях возможно более тонких порошков вызвало за границей производство так наз. коллоидного глета. Такой глет, под маркой „Tegoglätte“ выпускает фирма „Th. Goldschmidt A.-G.“ в Эссене в Германии. Это порошок высокой степени раздробления, блекложелтого цвета. Приготавливается путем очень быстрого охлаждения окиси свинца немедленно вслед за ее образованием.

**Ядовитость.** Все соединения свинца и глет в том числе—ядовиты. Свинцовые отравления <sup>1)</sup> имеют место не только через дыхательные пути, но происходят и через поры кожи. Свинец, попавший в организм, оттуда уже не выводится, а, накапливаясь все больше-больше, вызывает явления „свинцового отравления“. Это обстоятельство диктует необходимость применения при работе с глетом (в меловых резиновых заводах) респираторов и перчаток. К сожалению, рабочие не любят пользоваться этими приспособлениями для охраны своего здоровья и постоянно стараются освободиться от них.

**Глетные брикеты.** В виду этих обстоятельств была сделана попытка применения брикетов, приготовленных из смеси глета с густой каменноугольной смолой <sup>2)</sup>. Смола загружалась в механическую мешалку, снабженную паровым обогревом. В разогретую до совершенно жидкого состояния смолу при непрерывном перемешивании вводился отдельными порциями глет. В результате непродолжительного перемешивания получалась густая и вполне равномерная смесь. Эта смесь перерабатывалась затем в брикеты различными способами (см. указанную в сноске <sup>2)</sup> статью), из которых самый дешевый и простой состоит в том, что жидкую глетовую смесь выливают в формы, из которых

<sup>1)</sup> См. В. П. Богатырева. Ж. Рез. Пр. № 3—4, 1929 г., стр. 152.

<sup>2)</sup> См. П. Орловский. Ж. Рез. Пр. № 3—4, 1929 г., стр. 163.



она по застывании легко вынимается в виде плиток. Экономия и удобства, получающиеся от применения брикетов, очевидны.

**Технические условия.** резиновой промышленности на свинцовый глет совпадают в настоящее время с таковыми же общесоюзного стандарта на него, ОСТ 475, предусматривающего два сорта глета: № 1 и № 2.

	Глет № 1	Глет № 2
а) Окиси свинца не менее . . . . .	99%	95%
б) Металлического свинца не более . . . . .	0,1%	5%
в) Переокиси свинца (двуокиси) . . . . .	0,3%	не устанавли.
не более . . . . .		
в) Остатка, нерастворимого в азотной и щавелевой кислотах, не более . . . . .	0,4%	0,5%
г) При просеивании свинцового глета сквозь металлическое сито с 2400 отверстий на 1 см <sup>2</sup> остаток на сите не должен превышать 5% от веса пробы.		

Остаток должен быть однородным и полностью проходить сквозь металлическое сито с 1200 отверстий на 1 см<sup>2</sup>.

Для резиновых смесей применяется, конечно, только глет № 1.

Приведенные технические условия весьма незначительно отличаются от бывших в резиновой промышленности до издания ОСТ'а. Именно, по прежним техническим условиям должно было быть:

PbO не менее 99%; металлического свинца не более 0,2% (теперь не более 0,1%); PbO<sub>2</sub> не более 0,2% (теперь не более 0,3%); влаги—следы (теперь не нормируется, но влаги, как правило, и не бывает); нерастворимого в азотной кислоте—следы (это, повидимому, неточно; следует, конечно, понимать: в азотной и щавелевой кислотах, т. е. двуокись свинца сюда не входит; теперь этот остаток допускается до 0,4%); потеря при прокаливании—следы, цвет светло-оранжевый (последние два условия теперь не нормируются).

**Методы испытания.** При лабораторном исследовании глета, поступающего на резиновые заводы, производятся следующие определения: потери при прокаливании; содержания двуокиси свинца (PbO<sub>2</sub>) и металлического свинца.

В случае необходимости предъявления рекламации испытание делается по ОСТ 475.

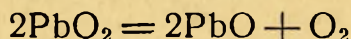
**Потеря при прокаливании.** Навеска глета (около 1 г) прокаливается в тарированном маленьком фарфоровом тигельке до начинающегося сплавления глета и по ох-



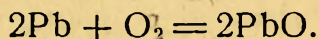
лаждении в эксикаторе взвешивается. Разность в весе до и после прокаливании, деленная на навеску и умноженная на 100, дает величину потери при прокаливании в процентах.

В виду ничтожного содержания, а обыкновенно и полного отсутствия влажности, величина потери при прокаливании складывается из двух факторов, действующих в противоположных направлениях в смысле изменения веса.

Именно, двуокись свинца при указанной операции, выделяя кислород, превращается в окись:



а металлический свинец полностью или частично окисляется, превращаясь в окись:

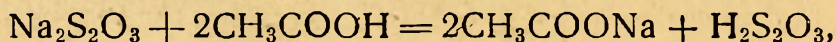


Первая реакция дает уменьшение, вторая — увеличение веса, но первая вероятно преобладает, вследствие малого доступа воздуха к металлическому свинцу, засыпанному подавляющей массой окиси; окисление же его кислородом двуокиси также, надо думать, незначительно, именно вследствие весьма малого количества этих примесей в общей массе глета и достаточной разобщенности их друг от друга в смеси.

Таким образом, величина потери при прокаливании в общем дает уже довольно обоснованное представление о количестве двуокиси свинца в глете.

Определение двуокиси свинца. Для количественного определения двуокиси свинца навеску глета (около 1—2 г) помещают в фарфоровую чашку (верхний диаметр ее около 15 см) и приливают туда 30—40 см<sup>3</sup> насыщенного раствора уксуснонатриевой соли (CH<sub>3</sub>.COONa) в 5%-ной уксусной кислоте <sup>1)</sup>. По растворении главного количества окиси свинца в чашку прибавляют из бюретки 25 см<sup>3</sup> децинормального раствора гипосульфита (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), который и восстанавливает двуокись свинца в окись. Химизм этого восстановления таков.

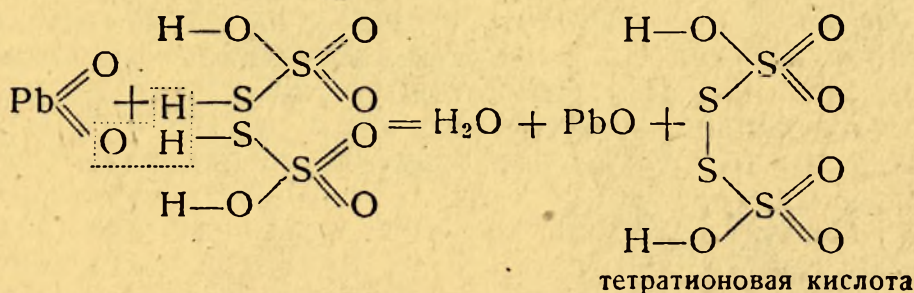
При взаимодействии уксусной кислоты с гипосульфитом выделяется свободная серноватистая кислота:



<sup>1)</sup> 5%-ная уксусная кислота получается смешением 5 объемов продажной крепкой (80%-ной) кислоты с 75 объемами воды; уд. вес такой разбавленной кислоты,  $d_{15^\circ/4^\circ} = 1,0067$ . Насыщенный раствор уксуснонатриевой соли готовится растворением прибол. 33 г соли в 100 см<sup>3</sup> приготовленной описанным способом кислоты.



две молекулы которой реагируют с молекулой двуокиси свинца, отнимая от нее один атом кислорода и сливаясь сами в молекулу тетратионовой кислоты:



Тетратионовая кислота образует с окисью свинца соответствующую соль:  $\text{PbO} + \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{PbS}_4\text{O}_6$

тетратионово-  
кислый свинец

Таким образом две молекулы гипосульфита эквивалентны одному атому кислорода и одной молекуле двуокиси свинца.

Восстановление двуокиси гипосульфитом идет довольно медленно, и для ускорения процесса совершенно необходимо растереть осадок толстой стеклянной палочкой с оплавленным концом до тех пор, пока на белом фоне чашки не исчезнут крупинки двуокиси. Если глет содержал металлический свинец, то после растирания останутся только блестящие металлического свинца.

По окончании разложения избыток гипосульфита оттитровывается децинормальным раствором иода.

Так как два молекулы гипосульфита, как выше отмечено, эквивалентны одной молекуле двуокиси свинца и, как мы знаем, одной молекуле иода ( $\text{J}_2$ ), то

$$1 \text{ см}^3 \frac{\text{н.}}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 \text{ см}^3 \frac{\text{н.}}{10} \text{J} = \frac{\text{PbO}_2}{2.10000} = \frac{239,2}{2.10000} = \\
 = 0,01196 \text{ г PbO}_2$$

Следовательно, если для восстановления двуокиси свинца было взято  $a \text{ см}^3 \frac{\text{н.}}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и на обратное титрование не вошедшего в реакцию гипосульфита пошло  $b \text{ см}^3 \frac{\text{н.}}{10}$ , то на восстановление двуокиси пошло  $(a-b) \text{ см}^3 \frac{\text{н.}}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , и содержание в глете двуокиси свинца таким образом будет:

$$\% \text{ PbO}_2 = \frac{(a-b) \cdot 0,01196 \cdot 100}{\text{навеска}}$$



**Определение металлического свинца.** Навеску от 5 до 10 г глета обрабатывают, как выше описано, в фарфоровой чашке насыщенным раствором уксуснонатриевой соли в пятипроцентной уксусной кислоте и восстанавливают гипосульфитом. По разложении всей двуокиси на дне чашки под светлым раствором остаются мелкие блестящие металлические свинца и другие возможные примеси (песок и пр.). Жидкость сливают осторожно через маленький фильтр, остаток промывают сначала декантацией, а потом на фильтре сперва холодной, потом горячей водой, после чего переносят фильтр с остатком в стакан, обливают разбавленной (1 : 1) азотной кислотой и растворяют свинец на паровой бане. Полученный раствор фильтруют, хорошо промывают фильтр горячей водой, прибавляют к фильтрату вместе с промывными водами аммиака до щелочной реакции и затем крепкой уксусной кислоты до кислой реакции, нагревают до кипения и к горячему раствору прибавляют из бюретки по каплям избыток раствора двуххромокалиевой соли, непрерывно помешивая стеклянной палочкой. Выпавшему осадку хромовокислого свинца ( $\text{PbCrO}_4$ ) дают 1—2 ч. отстояться, фильтруют через высушенный взвешенный тигель Гуча с асбестом и тщательно промывают холодной водой. Тигель с промытым осадком сушат в термостате при той же температуре ( $115\text{--}120^\circ \text{C}$ ) и столько же времени (около 2 час.), сколько сушился и тигель Гуча.

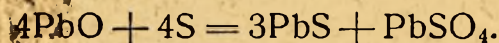
Расчет:

323,2 вес. ч.  $\text{PbCrO}_4$  соответствуют 207,2 вес. ч. Pb; полученному весу ( $a$  г) соответствуют  $x$  г Pb, откуда

$$x = \frac{207,2 \cdot a}{323,2}$$

$$\text{и } \% \text{ Pb} = \frac{x \cdot 100}{\text{навеска глета}} = \frac{207,2 \cdot a \cdot 100}{323,3 \text{ навеска}} = \frac{64,11 \cdot a}{\text{навеска}}$$

**Применение и общие замечания.** Глет свинцовый, не считая свинцовых белил, употребление которых ныне запрещено, является единственным неорганическим ускорителем, допускающим вулканизацию в горячем воздухе <sup>1)</sup>. Изделия, вулканизуемые с глетом, всегда серого или черного цвета, вследствие реакции между глетом и серой, протекающей с образованием черного сернистого свинца <sup>2)</sup> по равенству:

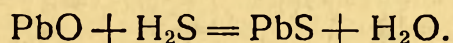


<sup>1)</sup> О значении глета в вулканизации в горячем воздухе см. Б. Бызов Ж. Хим. Пром. 1 (1925), № 2.

<sup>2)</sup> Об образовании сернистых соединений см. Б. Лефф. Химия каучука, 1930, стр. 177 и сл., а также стр. 182 и сл.



Не исключена возможность образования сернистого свинца и иным путем, кроме отмеченного непосредственного действия серы на окись. Именно, каучук содержит смолы, а также азотистые вещества, сера реагирует с этими примесями с образованием сероводорода, который в свою очередь дает с глетом сернистый свинец:



Следует отметить, что, по мнению Веап<sup>а</sup> <sup>1)</sup>, прибавление глета при употреблении сверхускорителей уменьшает пригорание (частичную, а иногда и полную вулканизацию) на вальцах. Тот же автор утверждает, что прибавление глета хотя и понижает несколько активность ультраускорителей, но совершенно предотвращает всякую вулканизацию при обыкновенной температуре.

В отношении упомянутых выше модификаций глета, именно оранжевой и желтой, нужно заметить, что у некоторых резинщиков существует традиционное недоверие к желтой модификации, ведущей себя якобы настолько бурно при вулканизации, что весьма трудно уследить за течением процесса и легко перевулканизовать изделия. В нашей практике всегда отмечался глет желтого цвета, и никогда не удавалось констатировать каких-либо отклонений в течении процесса вулканизации.

Не совсем выясненным представляется вопрос о высшем пределе допустимой примеси двуокиси свинца к глету, так как известно, что в старину галошные смеси вулканизовались не с глетом, а с свинцовым суриком ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), содержащим двуокись свинца в гораздо более активной форме, чем в глете, и притом в количестве от 18 до 35%. Надо полагать, конечно, что и рецептура и режим вулканизации должны быть в таком случае соответственно иными, чем при современных галошных смесях.

### Едкий натр

Едкий натр ( $\text{NaOH}$ ), изготавливаемый в весьма больших количествах на заводах основной химической промышленности и поступающий в продажу в сплавленном виде в железных барабанах, носит в технике название каустической соды.

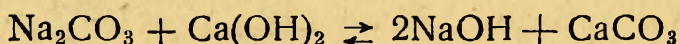
**Способы производства.** Едкий натр (каустическая сода) получается или путем переработки прокаленной угленатриевой соли (т. наз. кальцинированной соды,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или путем электролиза растворов поваренной соли ( $\text{NaCl}$ ).

---

<sup>1)</sup> India Rubber Journal (London) 1924—1925.



Известковый способ или каустификация соды. В первом случае простейший путь состоит в том, что раствор соды кипятят с известью. Реакция идет согласно равенству:

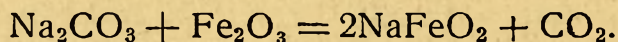


и основана на меньшей растворимости углекальцевой соли в растворе едкого натра по сравнению с растворимостью гидрата окиси кальция в том же растворе.

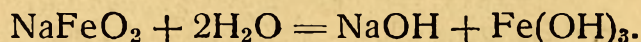
Так как при этом процессе обыкновенная сода превращается в каустическую, то и процесс называется каустификацией соды. Известковый остаток (так наз. шлам), состоящий из углекальцевой соли и непрореагировавшего гидрата окиси кальция, отфильтровывается в настоящее время преимущественно через непрерывно действующие вакуумфильтры.

Натровые щелока выпариваются в чугунных вакуум-аппаратах; выпаривание заканчивается в чугунных горшках, и в них же производится и плавление. Горячий расплавленный едкий натр переливают в железные барабаны, где он и застывает<sup>1)</sup>.

Способ Левига. Другой способ переработки соды на едкий натр, предложенный Левигом, состоит, в том, что сухую кальцинированную соду перемешивают с окисью железа и прокаливают в цилиндрических вращающихся печах до красного каления. Реакция при этом идет по равенству:



Полученный плав, содержащий феррит натрия ( $\text{NaFeO}_2$ ), обрабатывается водой, при чем получается едкий натр и гидрат окиси железа, согласно равенству:



Раствор едкого натра получается очень чистый, его отфильтровывают от гидрата окиси железа, концентрируют, выпаривают и едкий натр сплавляют.

Когда исходным продуктом для обоих процессов служит сода, полученная по способу Сольвэ (аммиачный способ), то продукт получается значительно более чистым, чем если была взята леблановская сода. В последнем случае, кроме нормально присутствующих хлористой, сернокислой и углекислой солей натрия, всегда есть значительная примесь сернистых соединений натрия и железа, а также цианистого

<sup>1)</sup> Подробнее об этом процессе см. Г. Ост. Химическая технология, 1927 г., вып. IV, стр. 140 и 141, также П. Петров и Ф. Церевитинов. Товароведение, 1927, т. I, стр. 322.



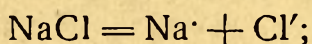
натрия, освобождение от которых усложняет процесс производства.

Так как в СССР заводы, изготовляющие соду, работают исключительно по аммиачному способу, то и едкий натр, получаемый из такой соды, достаточно чист.

Электролитический способ. Электролиз растворов поваренной соли производится для получения хлора; побочным продуктом при этом является едкий натр.

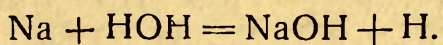
Реакцию, происходящую при электролизе водного раствора поваренной соли, можно изобразить в виде следующей схемы.

В одном растворе соли мы имеем ионы:



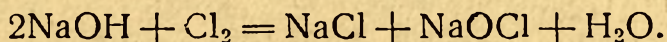
положительно заряженные ионы натрия (катионы) направляются к отрицательному полюсу (катоде), отдают ему свои заряды и превращаются в атомы металла натрия; отрицательные ионы хлора (анионы) отдают свои заряды положительному полюсу (аноду) и превращаются в атомы хлора.

Но металлический натрий, выделяясь на катоде, немедленно реагирует с водой, разлагая ее:

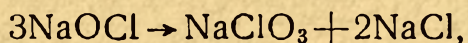


Атомы хлора на аноде соединяются попарно, образуя газообразный хлор, то же происходит с атомами водорода на катоде: выделяется газообразный водород ( $\text{H}_2$ ), едкий же натр остается в растворе.

По мере накопления в катодном пространстве едкой щелочи, а в анодном — хлора, начинает происходить взаимодействие хлора с щелочью с образованием хлорноватистых и хлорноватых солей, напр.:



Здесь же при известных условиях концентрации и температуры имеет место явление аутооксидации, или самоокисления:



т. е. две молекулы хлорнатриевой соли ( $\text{NaOCl}$ ) окисляют третью молекулу, при чем образуется одна молекула более богатой кислородом соли ( $\text{NaClO}_3$ ) и две, лишенные кислорода ( $\text{NaCl}$ ).

Когда процесс электролиза ведется на получение только хлора и едкого натра, то необходимо воспрепятствовать взаимодействию хлора и щелочи, что достигается разделением анодного и катодного пространств помощью специальной пористой перегородки так наз. диафрагмы, при чем концентрации щелочи в катодном пространстве нельзя давать



подниматься выше определенного предела, ибо тогда, несмотря на диафрагму, начнется реакция хлора с щелочью.

Если в качестве катода употреблять при электролизе ртуть, то металлический натрий образует с ней амальгаму, которая непрерывно отводится в ванну с водой, где и разлагается, образуя раствор едкого натра, водород и металлическую ртуть, которая очищается и вновь идет в дело.

Существует ряд изменений и усовершенствований описанных способов, подробности которых следует искать в специальных сочинениях по химической технологии <sup>1)</sup>.

**Применение.** В резиновой промышленности едкий натр применяется и как ускоритель, и как нейтрализатор кислого регенерата.

**Технические условия** на едкий натр в резиновой промышленности совпадают с общесоюзным стандартом на него (ОСТ 57).

Согласно ОСТ 57, технические условия на соду каустическую таковы:

- а) Сода каустическая должна быть белого цвета разных оттенков.
- б) При растворении в воде каустическая сода не должна давать осадка.
- в) Содержание едкого натра ( $\text{NaOH}$ ) 92—93%.
- г) Содержание углекислого натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) не более 4%.
- д) Содержание хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ) не более 3,5%.

**Методы испытания.** На случай рекламации и производства арбитражного анализа применяется методика испытания, согласно ОСТ 57. Что же касается обычного текущего анализа, то все дело сводится к титрованию навески едкого натра полунормальной соляной кислотой в присутствии фенолфталеина.

Навеску испытуемого едкого натра (ок. 16 г) растворяют в мерной литровой колбе, берут пипеткой  $50 \text{ см}^3$  т. е.  $\frac{1}{20}$  часть и титруют 0,5 н. соляной кислотой. Так как  $1 \text{ см}^3$  полунормальной соляной кислоты соответствует 0,02 г  $\text{NaOH}$ , то, если была взята пипеткой  $\frac{1}{20}$  часть раствора, т. е. навески, и было истрачено  $a \text{ см}^3$  кислоты, то

$$\% \text{ NaOH} = \frac{0,02 \cdot a \cdot 100 \cdot 20}{\text{навеска}} = \frac{40 \cdot a}{\text{навеска}}$$

Конечно, при этом титровании имеющаяся в едком натре примесь углекислой соли ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) рассчитывается, как  $\text{NaOH}$ , но для нейтрализации кислого регенерата примесь соды не имеет никакого значения, тоже, повидимому, для применения в качестве ускорителя, по крайней мере, в том количестве, в каком эта примесь находится в продажной каустической соде.

<sup>1)</sup> Г. ОСТ. Химическая технология, вып. IV, стр. 177—187, 1927. Петров и Церевитинов. Товароведение, т. I, стр. 273 и 323. В этих же сочинениях приведена подробная литература по рассмотренному вопросу.



## Известь негашеная

Известь негашеная представляет собой окись кальция ( $\text{CaO}$ ), содержащую в виде примесей различные количества различных веществ, смотря по тому, из каких материалов она была выработана.

Известь получается путем обжига природных углекальциевых соединений, согласно следующей, являющейся эндотермической (т. е. идущей с поглощением тепла) реакции:



Реакция эта является обратимой и идет тем полнее вправо, т. е. в сторону образования окиси кальция, чем совершеннее производится удаление углекислого газа и чем выше температура. При нормальном удалении  $\text{CO}_2$  обыкновенно оказывается достаточным длительное накаливание при температуре  $800-900^\circ \text{C}$  (темнокрасное каление).

Обжиг производится в различных печах, от простых козловых (кустарная выработка) периодически действующих, до непрерывно действующих шахтных, кольцевых, трубных и т. п., различающихся между собой совершенством использования теплоты горения топлива, экономией рабочей силы и пр. Сырьем для производства извести могут служить различные природные модификации углекислого кальция: мрамор, мел, известняки. Как правило, пользуются последними в виду их дешевизны.

Готовая известь содержит все те примеси, кроме органических (выгорают при обжиге), которые находились в исходном материале ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , песок и другие соединения кремнезема и пр.).

В торговле обращаются два основных сорта извести: негашеная, т. наз. кипелка, окись кальция,  $\text{CaO}$ , и гашеная, или пушонка, гидрат окиси кальция,  $\text{Ca(OH)}_2$ .

**Применение.** В резиновом производстве известь применяется и в качестве ускорителя и для нейтрализации кислого буфера. В первом случае негашеную известь гасят <sup>1)</sup> для получения тонкого нежного порошка пушонки, просеивают и уже потом применяют в смесях. При втором применении — разбалтывают с водой, получая „известковое молоко“.

**Технические условия.** Резиновые заводы Союза снабжаются негашенной известью, от которой по прежним техническим условиям требовалось:

- |   |       |
|---|-------|
| 1) Потеря при прокаливании не более . . . . .                           | 30%   |
| 2) Нерастворимого в разбавленной соляной кислоте не более. . . . .      | 1.50% |
| 3) $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ не более . . . . . | 0,30% |
| 4) Должна хорошо гаситься,  |       |
| 5) При непосредственном титровании 0,5 н. соляной кислотой              |       |
| $\text{CaO}$ не менее . . . . .   | 950%  |

<sup>1)</sup> Прибавляя 1 — 1,5 объема воды.



**Общесоюзный стандарт.** В настоящее время (с 1 марта 1929 года) действует общесоюзный стандарт на известь воздушную строительную, качество которой ниже желательного для резинового производства, в особенности при употреблении извести в качестве ускорителя.

Согласно ОСТ 417, технические условия на известь воздушную строительную следующие:

а) Воздушная известь должна содержать не менее 80% окиси кальция (CaO).

б) В негашеной комовой извести мелочи и пушонки допускаются не более 10%.

Примечание: Размер допускаемой мелочи устанавливается соглашением сторон.

в) При интенсивном гашении извести количество непогасившихся частей (недожога и пережога) по весу не должно превышать 10%.

г) Временное сопротивление растяжению и сжатию раствора извести с нормальным песком в смеси 1:4 по весу через 28 дней по затворении должно быть не менее 2 кг/см<sup>2</sup> на растяжение и 6 кг/см<sup>2</sup> на сжатие.

Примечание 1. Определение нормального песка — см. ОСТ 78, раздел Е.

Примечание 2. Испытание на временное сопротивление и химический анализ производятся только по требованию одной из сторон.

**Методы испытания.** Обыкновенно достаточно бывает определить содержание CaO. Для этого пользуются способом, предлагаемым стандартом (ОСТ 417), а именно:

Навеску около 5 г тщательно и быстро измельченной жженой извести гасят дистиллированной водой и помещают в мерную колбу, емкостью в 500 см<sup>3</sup>. Колбу интенсивно взбалтывают, затем пипеткой берут 25 см<sup>3</sup> раствора, содержащего около 0,25 г извести. Из пипетки раствор выливают в колбочку, в которую добавлено несколько капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розового окрашивания при взбалтывании.

Если навеска извести была  $a$  г, для титрования была взята  $\frac{1}{20}$  часть (25 см<sup>3</sup> из 500 см<sup>3</sup>), израсходовано  $b$  см<sup>3</sup> децинормальной кислоты, то

$$\% \text{ CaO} = \frac{b \cdot 0,002804 \cdot 20 \cdot 100}{a},$$

так как 1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора кислоты соответствует

$$\frac{\text{мол. } b. \text{ CaO}}{2 \cdot 10 \cdot 1000} = 0,002804 \text{ г CaO.}$$

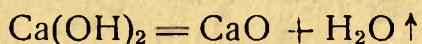
Так как в лабораториях резиновых заводов обыкновенно имеется 0,5 н. соляная кислота, то 1 см<sup>3</sup> ее соответствует  $\frac{\text{мол. в. CaO}}{2 \cdot 2 \cdot 1000} = 0,01402 \text{ г CaO}$ ; в этом случае точнее брать не 25 см<sup>3</sup> из 500, а 100—150 см<sup>3</sup>, т. е. 2—3 пипетки по 50 см<sup>3</sup>.



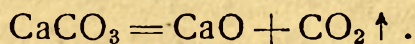
Несколько видоизмененный, но и более точный способ титрования извести описан в вып. IV „Технического анализа минеральных веществ“ П. П. Федотьева, 1926, стр. 97—98.

В случае необходимости более подробной характеристики извести делаются и другие определения, согласно приведенным выше прежним техническим условиям.

Определение потери при прокаливании производится прокаливанием навески (ок. 1 г) в открытом платиновом тигле на сильном огне газовой горелки (лучше паяльной) до постоянного веса. Величина получаемой потери складывается из гидратной воды  $\text{Ca(OH)}_2$ :



и углекислого газа из необожженного до конца известняка:



Определение нерастворимого остатка и полуторных окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) общей их суммой производится, как обычно, растворением навески (ок. 1 г) в разбавленной соляной кислоте. Раствор нагревают до кипения и фильтруют. Нерастворившийся остаток промывают раза 4 на фильтре горячей водой, сжигают, прокаливают и взвешивают. Обычно это—песок и другие не разлагаемые разбавленной кислотой минералы.

В фильтрате от предыдущего, соединенном с промывными водами, определяют полуторные окислы. Жидкость нагревают до кипения, прибавляют 10—15 капель концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,40) из капельницы, кипятят еще несколько минут и осаждают аммиаком, прибавляя его до остающегося слабого запаха. Выпавшие гидраты окисей Al и Fe отфильтровывают, растворяют на фильтре в разбавленной соляной кислоте и вновь осаждают аммиаком. Промыв осадок на фильтре горячей водой до исчезновения в промывных водах реакции на Cl, фильтр с осадком сжигают, прокаливают и взвешивают.

### Сода

Существует несколько способов производства соды, из которых основными являются: способ Леблана, это старинное, ныне вымирающее производство <sup>1)</sup> и современный аммиачный способ (Сольвэ). Кроме этих основных процессов, небольшое количество соды получается в качестве побочного продукта при переработке минералов бокситов.

<sup>1)</sup> Несколько заводов, работающих по этому способу, сохранилось еще в Англии.



и криолита на соли алюминия и при электролизе поваренной соли (способ Гаргривс-Бирд).

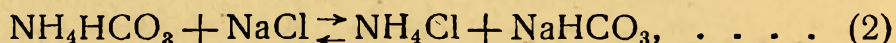
В СССР в настоящее время сода производится исключительно по аммиачному способу, в виду чего нами будет кратко рассмотрен только этот способ.

Сущность аммиачного способа производства соды состоит в следующем.

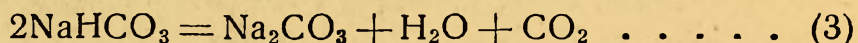
Аммиак реагирует с водой и углекислым газом с образованием кислой углеаммонийной соли:



Эта последняя реагирует с хлористым натрием с образованием кислой угленатриевой соли, так называемого „бикарбоната“:



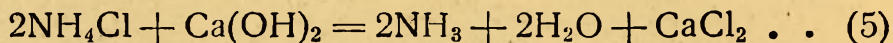
который, как менее растворимый в воде, содержащей  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaCl}$ , выкристаллизовывается. Его извлекают, промывают на вакуумфильтрах <sup>1)</sup> и прокаливают, при чем он, теряя  $\text{CO}_2$ , переходит в среднюю угленатриевую соль, т. е. соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Выделяющаяся  $\text{CO}_2$  улавливается и вновь возвращается в производство. Остальное нужное количество углекислоты добывается на месте же прокаливанием известняка:



при чем попутно получающаяся известь,  $\text{CaO}$ , служит для выделения аммиака из полученного, согласно равенству (2), раствора нашатыря:



Этот аммиак полностью возвращается в производство.

Хлористый кальций  $\text{CaCl}_2$  является отбросом производства аммиачной соды и пока применения не находит; вместе с ним пропадает весь хлор, введенный в виде  $\text{NaCl}$  в производство.

Сырьем для производства аммиачной соды служат: природные (иногда искусственные) растворы поваренной соли (т. наз. рассолы), концентрированная аммиачная вода [иногда сернокислый аммоний  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ], являющиеся побочными продуктами коксовых, коксобензольных и газовых заводов, и углекислота и известь, получаемые обжигом известняка.

---

<sup>1)</sup> Вакуумфильтрами называются такие аппараты разнообразного устройства, в которых из-под ткани фильтра просасывается воздух, что сильно ускоряет фильтрование.



Полученная вышеописанным образом, т. е. путем прокаливания бикарбоната, сода называется кальцинированной.

Существует еще кристаллическая сода, содержащая 10 молекул кристаллизационной воды:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Это крупные напоминающие куски льда кристаллы. При лежании на воздухе они выветриваются, т. е. теряют часть своей кристаллизационной воды, покрываются налетом белого порошка и наконец рассыпаются. Обыкновенно кристаллическая сода готовится перекристаллизацией кальцинированной соды.

Так называемая питьевая сода или двууглекислая сода (бикарбонат) —  $\text{NaHCO}_3$  готовится или перекристаллизацией бикарбоната, получаемого при аммиачном способе производства соды, или обработкой кристаллической соды углекислым газом, — также пропуская последнюю в теплый раствор соды.

Кальцинированная сода, полученная по аммиачному способу, отличается большой чистотой: так сода союзного производства нередко содержит 99%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Незначительные примеси к ней состоят из  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , иногда незначительное количество нерастворимого остатка.

**Технические условия.** Общесоюзный стандарт на соду кальцинированную техническую (получаемую по аммиачному способу), ОСТ 55, вполне отвечает требованиям, предъявляемым резиновыми заводами Союза к этому материалу.

Согласно ОСТ 55, технические условия на соду кальцинированную таковы:

а) Сода кальцинированная должна быть белой, порошкообразной и растворимой в воде; при растворении допускается легкая муть.

б) Потеря при нагревании до  $250^\circ\text{C}$  не более 4%

в) Содерж. углекислого натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) не мен. 98%

г) Содерж. хлористого натрия ( $\text{NaCl}$ ) не более 1%

д) Содерж. сернокислого натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) „ 0,1%

} в высушенном при  $250^\circ\text{C}$  веществе.

**Методы испытания.** Обыкновенно бывает совершенно достаточно определять содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , для чего навеску соды, взятую из предварительно прокаленного при  $250^\circ\text{C}$  до постоянного веса материала, титруют 1 н. или 0,5 н. соляной или серной кислотой с метилоранжем в качестве индикатора. Результат титрования пересчитывается на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , хотя, конечно, сюда же войдут те незначительные количества  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaOH}$ , которые могут быть в соде.

Если имеется нормальная кислота, то навеску соды берут 2,2—2,5 г, если полунормальная, то 1,1—1,25 г растворяют в колбе Эрленмейера в воде и титруют в присутствии двух контрольных колб на дневном (лучше солнечном) свете или, что хуже, при свете полуватной лампы. На навеску



2,12 г 100%-ной соды нужно 40 см<sup>3</sup> нормальной кислоты.  
 1 см<sup>3</sup> 1 н. раствора кислоты соответствует 0,053 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.  
 1 см<sup>3</sup> 0,5 н. " " " 0,0265 " "

Если отвесить точно 2,6500 г предварительно прокаленной соды, то каждый кубический сантиметр нормальной кислоты показывает 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> т. е. если на титрование упомянутой навески соды (2,6500 г) пошло, напр., 45 см<sup>3</sup> 1 н. кислоты, то содержание Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в исследуемом материале будет равняться 90%.

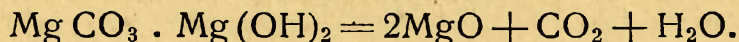
Остальные определения см. в стандарте.

### Магнезия жженая (уста)

Магнезия жженая, или „уста“—есть окись магния, MgO; это белый порошок уд. веса 3,2—3,6, производящий на ощупь впечатление сухости. Различаются два сорта магнезии „уста“, легкая и тяжелая; рыхлость <sup>1)</sup> первой 0,19—0,20, второй 1,0; разница в структуре частиц—у тяжелой они плотнее.

В СССР производится только легкая жженая магнезия, производство тяжелой пока наладить не удалось.

Легкую магнезию „уста“ получают прокаливанием легкой же углекислой магнезии (о ней см. ниже); последняя представляет собой основную углемагниевою соль переменного состава, напр., такой формулы: MgCO<sub>3</sub>Mg(OH)<sub>2</sub> или иначе Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При прокаливании она дает:



Что же касается магнезии жженой тяжелой, то хотя она и имеет тот же химический состав, что и легкая, но способ ее приготовления у нас, повидимому, пока не известен; по крайней мере бывшие до сих пор попытки кончались неудачей.

В литературе можно встретить беглые указания, что тяжелая магнезия „уста“ готовится прокаливанием тяжелой же углекислой магнезии, но очевидно, эту последнюю приготовить тоже пока не удалось.

Средний типовой анализ импортировавшейся прежде магнезии „уста“ тяжелой марки R. A дает для нее:

Влага . . . . .	0,14%
CO <sub>2</sub> . . . . .	1,97 „
Химич. связан. вода . . . . .	3,87 „
Потеря при прокал. . . . .	5,98 „
Нерастворим. в HCl остаток . . . . .	3,22 „
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,67 „
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,76 „
CaO . . . . .	3,35 „
Cl . . . . .	0,02 „

<sup>1)</sup> Определение рыхлости см. стр. 41.



Рассмотрение этого анализа останавливает внимание на весьма значительном содержании примесей. Именно, нерастворимый остаток (т. е. песок, кремнезем и пр.),  $\text{SO}_3$ , плуторные окислы и  $\text{CaO}$  дают вместе почти 8% (7,9%).

Такой же средний анализ магнезии „уста“ легкой, относящийся к тому же периоду времени, показывает:

Влаги . . . . .	0,84%
$\text{CO}_2$ . . . . .	2,04 „
Химич. связан. воды . . . . .	8,98 „
Потерь при прокал. . . . .	11,86 „
Нераствор. в $\text{HCl}$ остатка . . . . .	0,28 „
$\text{SO}_3$ . . . . .	1,15 „
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,10 „
$\text{CaO}$ . . . . .	2,60 „
$\text{Cl}$ . . . . .	0,03 „

Здесь сумма тех же примесей составляет лишь 4,13%, причем интересно повышенное содержание  $\text{SO}_3$  (1,15% против 0,67% для тяжелой) и сильное понижение нерастворимого остатка.

Все эти данные позволяют предположить, что импортировавшийся материал был приготовлен просто тонким размолотом и отсеиванием наиболее чистых и плотных природных магнезитов (минерал состава  $\text{MgCO}_3$ ), без всякой химической обработки, ибо обогащение, как будет видно ниже, при такой обработке содержанием  $\text{SO}_3$  неизбежно; равным образом неизбежно и понижение содержания песка, т. е. нерастворимого в разбавленной соляной кислоте остатка.

**Применение.** Магнезия жженая или „уста“ применяется в резиновом производстве, как весьма активный ускоритель, но только не в горячем воздухе. „Легкая“ перед „тяжелой“ обладает тем недостатком, что чрезмерно сушит резину; обладает свойством сильно увеличивать (свыше чем на 10%) твердость вулканизатов, что не распространяется на быстро вулканизирующиеся смеси. Благоотворно действует на смеси, заключающие масла и парафин.

Каучуки с повышенным содержанием смол дают с этой магнезией наилучшие результаты. По замечанию проф. Б. В. Бызова, эти растворимые в ацетоне смолы для максимальной эффективности действия магнезии жженой должны обладать кислотностью или во всяком случае гидроксильными группами <sup>1)</sup>.

Содержание жженой магнезии в смесях обычно не превышает 3%.

Некоторое применение магнезия находит также для нейтрализации хлористого водорода, всегда остающегося в не-

<sup>1)</sup> См. Б. Лефф. Химия каучука, 1930, стр. 185 и литературу в примечаниях на ней, также: Warren. Rubber Age, London, VIII, 1928, 488. Применение соединений  $\text{Mg}$  в резинов. производстве.



котором количестве в белом фактисе после обработки масла раствором полухлористой серы. Для той же цели применяется и известковое молоко. Равным образом прибавление магнезии или извести необходимо при горячей вулканизации смесей, содержащих белый фактис.

**Технические условия** на магнезию жженую легкую в настоящее время таковы: влажность не более 0,8%; нерастворимого в соляной кислоте не более 0,4%;  $\text{Cl}'$  — следы;  $\text{SO}_3$  не более 1%;  $\text{CaO}$  не более 1%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не более 0,5%; потеря при прокаливании не более 6%.

**Методы испытания.** Влага определяется обычным способом—высушиванием навески 1—2 г в термостате при 105° Ц в течение 3 часов<sup>1)</sup>.

Потеря при прокаливании определяется, как обычно, прокаливанием навески ок. 1 г в платиновом или фарфоровом тигле до постоянного веса.

Нерастворимый остаток: навеска ок. 2,5 г растворяется в стакане емкостью на 150 см<sup>3</sup> в соляной кислоте (1:1), кипятится и фильтруется. Осадок на фильтре промывается, высушивается, сжигается вместе с фильтром в фарфоровом или платиновом тигле и прокаливается до постоянного веса.

Определение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . К фильтрату от предыдущего определения прибавляется 30 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора нашатыря ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Раствор доводится до кипения, после чего в кипящий раствор прибавляют из капельницы 10—15 капель концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,40) и затем при помешивании стеклянной палочкой по каплям 10%-ного раствора аммиака до тех пор, пока раствор после перемешивания не будет им слабо пахнуть.

Дав осадку гидратов окисей Al и Fe свернуться и осесть, его отфильтровывают, промывают горячей водой до исчезновения в промывных водах реакции на  $\text{Cl}'$ , после чего растворяют на фильтре в разбавленной (1:1) соляной кислоте и вновь осаждают аммиаком. Отфильтрованный и промытый осадок высушивают, прокаливают и взвешивают.

Для определения  $\text{CaO}$  фильтрат и промывные воды от предыдущего определения собирают в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup> и водой доводят до метки, тщательно перемешивая.

Из этого раствора берут в стакан пипеткой 50 см<sup>3</sup> (т. е. 0,1 первоначальной навески), приливают 50 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора хлористого аммония, 2—3 капли метилоранжа, разбавленной (1:1) соляной кислоты до кислой реакции, бросают туда же 2—3 кристаллика щавелевой кислоты ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )

---

<sup>1)</sup> Методика разработана лабораторией завода „Каучук“; автором введены незначительные изменения.

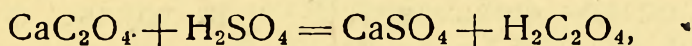


и нагревают до кипения. К кипящему раствору, помешивая стеклянной палочкой, прибавляют 10%-ного раствора аммиака до щелочной реакции и затем 40 см<sup>3</sup> насыщенного горячего раствора щавелевоаммонийной соли, который к этому моменту должен быть уже приготовлен и нагрет до кипения. стакан с раствором, в котором произведено осаждение щавелевокальциевой соли, после тщательного перемешивания содержимого, закрывают часовым стеклом и оставляют в покое на 3—4 часа.

Отстоявшийся осадок отфильтровывают, промывают горячим раствором (1%-ным) щавелевоаммонийной соли до исчезновения в промывных водах реакции на Cl и, подставив под воронку новый стакан, емкостью в 200—300 см, растворяют осадок на фильтре в разбавленной (1:1) соляной кислоте, промывают фильтр горячей водой, к фильтрату прибавляют метилоранжа и 2—3 кристаллика щавелевой кислоты, доводят объем раствора до 150—200 см<sup>3</sup> и осаждают аммиаком в точности, как выше описано.

С полученным осадком щавелевокальциевой соли можно поступить двояко: или, высушив его, сжечь и прокалить в открытом платиновом тигле до постоянного веса,—тогда привес тигля будет равняться весу CaO, или, что значительно скорее, применяют объемный метод—путем титрования децинормальным раствором марганцовокалиевой соли.

В последнем случае поступают так. Осажденную вторично щавелевокальциевую соль после промывания водой, содержащей щавелевоаммонийную соль до полного удаления ионов Cl', промывают четыре раза горячей водой, чтобы практически вполне отмыть смачивающий осадок раствор щавелевоаммонийной соли. Промытый таким образом фильтр с осадком осторожно вынимают из воронки, бросают в небольшой стакан, обливают 50 см<sup>3</sup> (взятыми приблизительно,—при помощи мерного цилиндра), разбавленной (1:6) серной кислотой, нагревают до начала кипения и фильтруют в поместительную (емкостью на 500 см<sup>3</sup>) эрленмейеровскую колбу. стакан с первым фильтром несколько раз тщательно промывают горячей водой, подкисленной серной кислотой, фильтруя каждый раз через второй фильтр и доводят таким образом объем жидкости в колбе приблизительно до 200 см<sup>3</sup>. Жидкость в колбе иногда бывает мутноватая от прошедшего сквозь фильтр осадка сернокальциевой соли (CaSO<sub>4</sub>), но это не имеет значения, важно лишь, чтобы вся щавелевая кислота, выделившаяся по равенству:

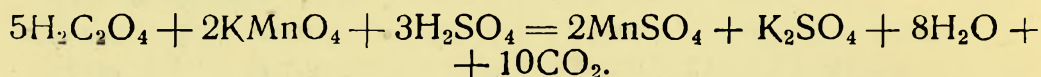


находилась теперь в фильтрате, т. е. во взятой колбе. Если за время фильтрования раствор в колбе остынет, то его нагревают и горячий титруют 0,1 н. раствором KMnO<sub>4</sub> до

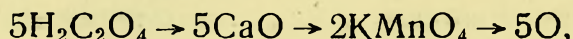


неисчезающего при взбалтывании слабозеленого окрашивания.

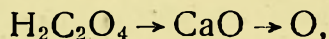
• Окисление щавелевой кислоты марганцовокалиевой солью в присутствии свободной серной кислоты протекает согласно равенству:



Так как щавелевая кислота имеется в количестве, эквивалентном содержанию кальция, т. е. одна молекула щавелевой кислоты соответствует одному атому кальция или одной молекуле CaO, то, согласно приведенному равенству, имеем такое соотношение:



или:



т. е.

16 г O эквивалентны 56,07 г CaO.

Так как титр 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  при титровании в кислом растворе равен 0,0008 г O, то:

$$1 \text{ см}^3 \text{ 0,1 н. } \text{KMnO}_4 = 0,0008 \text{ г O} = \frac{56,07}{2 \cdot 10 \cdot 1000} \text{ г CaO}.$$

Таким образом если первоначальная навеска магнезии была  $a$  г, для титрования была взята одна десятая ее часть и было истрачено  $b$  см<sup>3</sup> децинормального раствора  $\text{KMnO}_4$ , то процентное содержание CaO в магнезии будет:

$$\% \text{ CaO} = \frac{56,07 \cdot b \cdot 10 \cdot 100}{2 \cdot 10 \cdot 1000 \cdot a} = \frac{56,07 \cdot b}{20 \cdot a}$$

Для определения содержания  $\text{SO}_3$  (вернее, ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , перечисленных на  $\text{SO}_3$ ) из раствора, находящегося в мерной полулитровой колбе (см. определение CaO, стр. 82), берут пипеткой 100 см<sup>3</sup> (т. е. 0,2 первоначальной навески магнезии), в стакан, емкостью 300 см<sup>3</sup>, прибавляют разбавленной соляной кислоты до появления кислой реакции (перемешивать!), нагревают до кипения и в кипящий раствор приливают кипящего же раствора  $\text{BaCl}_2$  (5 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора  $\text{BaCl}_2$ , разбавленного водой до 50 см<sup>3</sup>). Раствор с осажженным  $\text{BaSO}_4$  оставляется в покое на ночь. На утро осадок фильтруется через трудно фильтрующий бумажный фильтр (желательно беззольный), промывается горячей водой до исчезновения в промывных водах реакции на  $\text{Cl}^-$ , высушивается и прокаливается в небольшом фарфоровом тигле до полного выгорания угля.



Полученный вес  $\text{BaSO}_4$  перечисляют на  $\text{SO}_3$  и выражают в процентах.

Определение содержания  $\text{Cl}'$  производится путем обрабатывания навески около 10 г несколько раз при кипячении водой, декантируя каждый раз через бумажный фильтр. Перенесенный, наконец, на фильтр осадок промывается горячей водой. Растворимые в воде хлористые соли теперь находятся в фильтрате, реакция которого должна быть нейтральной; если она щелочная, то к фильтрату прибавляют по каплям очень разбавленной уксусной кислоты до нейтральной на лакмус реакции. Фильтрат и промывные воды собираются в фарфоровую чашку достаточной вместимости и целиком титруются децинормальным раствором  $\text{AgNO}_3$  в присутствии хромовокалиевой соли ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) в качестве индикатора. Последнюю прибавляют до титрования к раствору до сообщения титруемой жидкости слабого желтого окрашивания.

$$1 \text{ см}^3 0,1 \text{ н. } \text{AgNO}_3 = 0,0035457 \text{ г Cl.}$$

Определение магния обычно не производится, а содержание  $\text{MgO}$  вычисляется по разности:

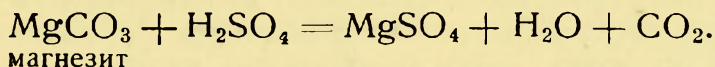
$$\% \text{ MgO} = 100 - (\% \text{ потери при прокаливании} + \% \text{ нерастворимого в HCl} + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3, \text{ Al}_2\text{O}_3 + \% \text{ CaO} + \% \text{ SO}_3 + \% \text{ Cl}).$$

### Магнезия углекислая (альба)

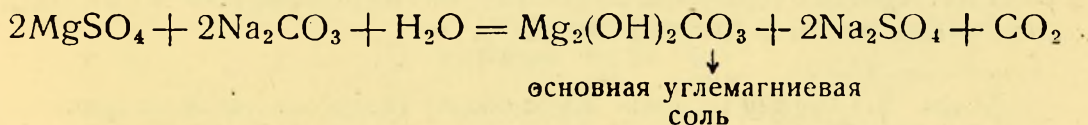
Магнезия углекислая или „альба“ представляет собою белый рыхлый чрезвычайно легкий порошок, являющийся с химической стороны основной углемагниевою солью меняющегося состава, зависящего от температуры и концентрации растворов, примененных при ее осаждении.

**Процесс получения** магнезии „альба“ состоит в следующем.

Минерал магнезит растворяют в разбавленной серной кислоте, наблюдая чтобы не было ее избытка:



На полученный раствор серномагниевою соли действуют раствором соды. В зависимости от упомянутых выше условий осаждается основная соль, например, такого состава:



Если осаждение производить в холодных растворах, получается магнезия „альба“ легкая, каковая у нас и производится, если же осаждение вести в теплых растворах,



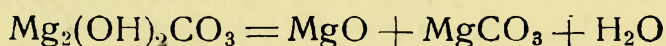
то получается магнезия „альба“ тяжелая, отличающаяся от „легкой“ своей физической структурой и иным химическим составом.

Осадок основной углемагниевоы соли, содержащий разумеется и весь бывший в первоначальном растворе кальций, а также и железо и алюминий, отфильтровывается и тщательно промывается, чтобы с возможной полнотой отмыть смачивающий осадок раствор сернонатриевой соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

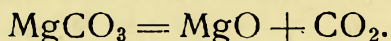
Промытый мокрый осадок загружается на большие железные противни и помещается в специальные печи для просушки.

Во время просушивания магнезию перелопачивают деревянными веслами.

Операция просушивания должна вестись с очень большой тщательностью, так как основная соль легко теряет гидратную воду, переходя в смесь средней соли с окисью, а средняя соль при более высокой температуре теряет  $\text{CO}_2$ , переходя в окись:



и



Получается магнезия „альба“ с меньшей потерей при прокаливании и меньшим содержанием  $\text{CO}_2$ , чем то требуется нормами; магнезия „пережжена“ с точки зрения резинщика.

Любопытно то, что у такой „пережженной“ магнезии „альба“ все же может быть влажность, превышающая норму. Объясняется это тем, что прокаленная окись магния, обладая, повидимому, значительной гигроскопичностью, т. е. притягивая своей поверхностью значительное количество влаги, в химическое соединение с этой влагой—с образованием гидрата окиси магния—вступает с большим трудом и очень медленно <sup>1)</sup>. Явление аналогично длящемуся иногда годами гашению обожженной „на мертво“ извести.

**Применение.** Хотя и отмечено действие магнезии „альба“ в резиновых смесях как очень нежно действующего ускорителя, однако главное значение ее в резиновом производстве—как пигмента-усилителя <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> См. Б. Меншуткин. Курс общей (неорганической) химии, изд. 1929 г., стр. 206.

<sup>2)</sup> W. Norri's, R. W. LXXVII. 1928, 57,—о применении углек. Mg. Warren, Rubber Age, London, VIII, 1928, 448,—о применении соедин. Mg в резиновом производстве.

Б. Леффе. Химия каучука. 1930, стр. 173 и 186.



Внедрение магнезии „альбы“ в резиновые смеси—дело довольно затруднительное: наэлектризованная на вальцах резина отбрасывает легкий порошок магнезии, и воздух вальцовки оказывается насыщенным тончайшей магнезальной пылью, вызывающей сильное раздражение носоглоточных путей и всеобщее чихание. Отмечено также, что при пропускании резины через каландр часто образуются трудно устранимые зернышки.

**Технические условия**, действующие в настоящее время, на магнезию углекислую „альба“ следующие:

Влаги не более 2,5%;  $\text{CO}_2$  30—33% (временно допускается не менее 25%);  $\text{SO}_3$  не более 1%;  $\text{CaO}$  не более 1%; нерастворимого в разбавленной соляной кислоте — следы;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не более 0,1%;  $\text{Cl}$  — следы.

Удельный вес „альбы“ легкой 2,215; тяжелой — 2,9; рыхлость легкой 0,18.

Состав нашей магнезии „альба“ по содержанию  $\text{CO}_2$  ближе подходит к приведенной выше формуле  $\text{Mg}_2(\text{OH})\text{CO}_3$ , которой соответствует 30,9%  $\text{CO}_2$ ; по потере же при прокаливании—ближе соответствует формуле, даваемой Грейдером <sup>1)</sup>:  $11 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ , отвечающей 59,1% потери при прокаливании, но содержащей 40,8%  $\text{CO}_2$ , чего в наших сортах никогда не бывает <sup>2)</sup>. Что же касается потери при прокаливании, соответствующей первой формуле  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ , то она должна была бы быть 43,4%; в действительности же эта потеря почти всегда значительно выше.

**Методика анализа** магнезии углекислой „альба“ та же, что и магнезии жженой. Дополнительно делается только определение содержания угольного ангидрида. Это определение точнее всего производить газометрическим путем, т. е. измерением объема  $\text{CO}_2$ , выделяемого определенной навеской углекислой соли (так называемого карбоната—соли угольной кислоты).

Из других методов определения  $\text{CO}_2$  можно указать на метод поглощения  $\text{CO}_2$  раствором едкого кали, применяемый в элементарном органическом анализе.

Употребляемые иногда в лабораториях аппараты Рорбека следует отбросить, как дающие в не очень опытных руках совершенно непригодные результаты.

### Цинковые белила

Цинковые белила, имеющие такое широкое применение в резиновом производстве, представляют собой белый

<sup>1)</sup> Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1922, 14, 385.

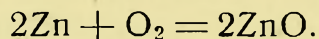
<sup>2)</sup> Но что наблюдается у магнезии „альба“ тяжелой (частное сообщение).



порошок, производящий на ощупь впечатление резкой сухости: уд. вес 5,5—5,6, рыхлость 0,84—0,72; средняя величина частиц 0,3—0,6  $\mu$ ; по химической природе это окись цинка,  $ZnO$ .

**Производство.** Существуют два способа производства цинковых белил: американский и французский. По первому цинковую руду восстанавливают до металлического цинка, а этот последний прямо сжигается в окись. По второму—полученный из руды цинк предварительно очищается, а уже затем сжигается. Наиболее чистые белила получаются из электролитического цинка. Иногда практикуется просто накаливание цинковой руды с углем на решетке печи в токе продуваемого снизу воздуха; белила, полученные таким путем, естественно, не отличаются чистотой.

Металлический цинк загружается в горизонтально расположенные реторты из железа или огнеупорной глины и нагревается до температуры его кипения ( $907^{\circ}C$ ). Пары цинка из реторты выходят в вертикально идущий канал, где встречаются с продуваемым снизу током нагретого до  $300^{\circ}C$  воздуха. Здесь происходит соединение летучих паров цинка с кислородом воздуха, при чем образуется тонкий порошок нелетучей при такой температуре окиси цинка:



Этот порошок окиси цинка, подхватываемый непрерывно идущим током воздуха, уносится дальше по каналу, загибающемуся под прямым углом и принимающему горизонтальное направление.

С этого момента порошок окиси цинка проносится над рядом воронкообразных улавливающих камер, в которых постепенно и осаждается. Обыкновенно не весь цинк, находящийся в виде пара, успевает окислиться кислородом воздуха в окись,—часть его остывает и в виде тонкого порошка металлического цинка увлекается током воздуха из вертикального канала в горизонтальный. Здесь, как наиболее тяжелые, частицы металлического цинка оседают вместе с наиболее грубыми частицами окиси в первых камерах. В самых первых камерах получается серый порошок разных оттенков, так называемый „Zinkgrau“, который после растирания с маслом находит применение в малярном деле в качестве серой краски. Далее,—к последним камерам чистота и тонкость цинковых белил повышается, но только в том случае, когда исходный материал—металлический цинк—был вполне чист и не содержал примеси свинца. В случае наличия в исходном материале свинца в последних камерах, при усилении



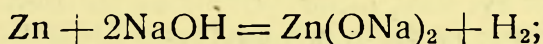
кипения цинка в ретортах, неизменно попадают свинцовые соединения. Употребление электролитического цинка гарантирует отсутствие этой не всегда допустимой примеси.

Когда вдуваемый в вертикальный канал воздух не бывает чист, а содержит тонкий песок, сажу, иногда довольно крупные угольки, естественно, все это попадает в готовый продукт и засоряет его.

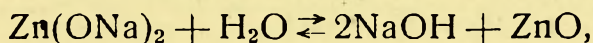
При этом производстве не всегда также удастся избежать примеси соединений мышьяка, присутствующего почти в каждом сорте цинка.

Эти соединения приходится терпеть, как неизбежное зло, но в виду ядовитости допускать их только в следах.

Интересным материалом для получения цинковых белил являются обрезки оцинкованного железа; если их кипятить с крепким раствором едкого натра, то цинк растворяется, образуя цинкат:



если раствор цинката сильно разбавить водой и кипятить под давлением (повышение температуры кипения), то, вследствие гидролиза цинката, имеет место реакция:



т. е. выделяется окись цинка.

Некоторое видоизменение в производство цинковых белил введено американской фирмой New Jersey Zink Comp., применившей так называемый Пальмертон-процесс, согласно которому восстановленный из руд цинк прямо переводится в парообразное состояние, пары подвергаются окислению и сразу же резкому охлаждению.

Следствием этого процесса является получение очень тонкого порошка окиси, размер частиц которого колеблется в пределах от 0,1 до 0,15  $\mu$  против обычного для материала, получаемого по французскому способу 0,3—0,4  $\mu$  и американскому 0,4—0,6  $\mu$ . Цинковые белила, производимые упомянутой фирмой, выпускаются в продажу под маркой „Kadox“.

**Главное применение** цинковых белил в резиновых смесях состоит в использовании их действия как пигмента-усилителя механических свойств вулканизированной резины и активатора весьма многих органических ускорителей.

Ускоряющее действие окиси цинка, как таковой, незначительно, но в отношении цинковых белил упомянутой выше марки „Kadox“ F. Kirchhof <sup>1)</sup> отмечает:

<sup>1)</sup> F. Kirchhof, Fortschritte in der Kautschuk-Technologie, 1927, стр. 62.



- 1) Ускоряющее действие при вулканизации.
- 2) Повышение крепости резины в пределах от 500 до 1000 фунтов на квадратный дюйм при прибавлении 18 — 22 объемных процентов.
- 3) Повышение сопротивляемости стиранию резины до 100%.
- 4) Хорошее сопротивление резины старению.

Последние три свойства в более или менее значительной степени присущи и остальным маркам употребляемым в резиновой промышленности цинковых белил.

**Технические условия.** Прежние технические условия на цинковые белила предусматривали: содержание  $ZnO$  не менее 99,5%;  $PbO$  не более 0,2%; нерастворимого в разбавленной соляной кислоте не более 0,2%;  $As$  допускается лишь в следах, металлический  $Zn$  не допускается.

Введенный с 1 ноября 1929 г. общесоюзный стандарт, ОСТ 633, касается „белил цинковых сухих для малярной техники“ и предусматривает два сорта белил: „00“ и „0“, очень близких между собою. Согласно ОСТ 633, технические условия следующие:

Физико-химические данные	Сорт „00“	Сорт „0“
Цвет белил . . . . .	Белый оттенок устанавливается при заказе белил по образцу	
Содержание окиси цинка . . . . .	99%	99%
Потери при прокаливании не более . . . . .	0,6%	0,8%
Остатка, не растворенного в смеси аммиака, хлористого аммония и углекислого аммония, не более . . . . .	0,15%	0,25%
Соединений свинца, в пересчете на окись свинца ( $PbO$ ), не более . . . . .	0,25%	0,25%
Солей серной кислоты, в пересчете на серный ангидрид ( $SO_3$ ), не более . . . . .	0,2%	0,2%
Объемное число не менее . . . . .	325	225

При просеивании цинковых белил сквозь металлическое сито с 4800 отверстий на  $1\text{ см}^2$  остаток на сите не должен превышать 5%.

Остаток этот должен быть однородным и полностью проходить сквозь металлическое сито с 1200 отверстий на  $1\text{ см}^2$ .

Как видно из приведенного стандарта, особенности резинового производства им не предусмотрены,— совершенно не оговорено присутствие металлического цинка и соединений мышьяка. Между тем присутствие первого не всегда безразлично, в особенности, когда зернышки цинка



выходят за размеры пылеобразных частиц и делаются хорошо заметными невооруженному глазу.

Это приобретает особое значение, если принять во внимание крайне неудовлетворительное состояние наших заводских сит, которые могут пропускать весьма крупные частицы.

Примесь металлического цинка безусловно недопустима, например, в резине для типографских валов, так как частицы цинка, оказываясь на поверхности резины, легко оттуда выпадают, образуя небольшие углубления, делающие валы непригодными.

Вторая примесь — соединения мышьяка, именно трехокись или мышьяковистый ангидрид,  $As_2O_3$ , — недопустима в количествах, превышающих следы, вследствие чрезвычайной ядовитости трехокси.

Вопрос о допустимом пределе содержания свинцовых соединений нельзя пока считать окончательно решенным. Конечно, в изделиях, в которых важен белый или светлый тон, — нельзя допускать соединений свинца в пересчете на окись выше установленного многолетней практикой предела в 0,2%  $PbO$ , так как, в противном случае, изделие приобретет или вообще темную окраску, или будет иметь темные пятна (образование сернистого свинца  $PbS$ ). Таким образом вопрос приобретает актуальность для тех случаев, а их, конечно, очень много, когда потемнение и вообще цвет резины не имеет значения или имеет второстепенное значение. Дело в том, что введение цинковых белил в резиновые смеси зачастую преследует цель воспользоваться не только их усиливающими свойствами, но и активирующими.

В этом последнем случае и возникает вопрос о влиянии примеси свинцовых соединений на активируемый окисью цинка ускоритель.

Высказываются предположения, что примесь свинцовых соединений может парализовать действие некоторых органических ускорителей, так сказать „отравляя“ их.

Интересно противоположное мнение, что в некоторых темных смесях, вулканизуемых, напр., с тиурамом и каптаксом вместе, повышенное содержание свинцовых соединений в окиси цинка даже желательно, так как будто бы тиурам активируется особенно глетом, а каптакс — окисью цинка. Но это мнение требует также основательного экспериментального обоснования.

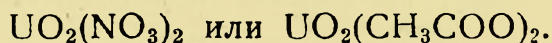
Промежуточное место между этими крайними взглядами занимает мнение Беап'а (приведенное нами в конце раздела о глете).

**Методы испытания.** Определение содержания  $ZnO$  и не-  
растворимого остатка: навеску ок. 3 г цинковых белил



растворяют в стакане в разбавленной соляной кислоте, нагревают до начала кипения и фильтруют в мерную колбу, емкостью в 250 (или 300)  $\text{см}^3$ . Остаток на фильтре промывают 4 раза горячей водой и вместе с фильтром сжигают и прокаливают в фарфоровом тигле. Привес тигля, деленный на навеску и умноженный на 100, дает процентное содержание нерастворимого в разбавленной соляной кислоте остатка.

Фильтрату от предыдущего (находящемуся в мерной колбе), содержащему весь цинк цинковых белил в виде хлористого цинка (сюда же входит и растворившийся в  $\text{HCl}$  металлический  $\text{Zn}$ ), дают остыть, после чего доливают колбу до метки водой и тщательно перемешивают. Из этого раствора берут пипеткой 25  $\text{см}^3$  в поместительную фарфоровую чашку, приливают туда же 100  $\text{см}^3$  воды, 25  $\text{см}^3$  10%-ного раствора хлористого аммония, 25  $\text{см}^3$  насыщенной сероводородной воды или вместо этого бросают в чашку несколько кристаллов сернистокислового натрия (или калия),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , и нагревают на голом огне до начала кипения (не кипятить). Чашку с горячим раствором ставят под бюретку, содержащую раствор железистосинеродистого калия (желтой соли), и при энергичном помешивании стеклянной палочкой приливают быстро 30—35  $\text{см}^3$  раствора из бюретки, затем 3—4 раза по 0,5  $\text{см}^3$  и, наконец, по каплям, продолжая очень тщательно перемешивать жидкость и пробуя действие отдельных капель ее на индикатор. Испытуемую каплю заставляют падать с палочки на каплю индикатора, помещенную на хорошо проклеенной бумаге (чтобы капли не расплывались). Индикатором служит насыщенный раствор азотно-кислого или уксуснокислого уранила



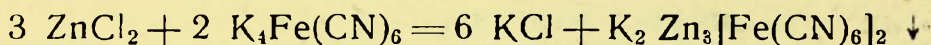
Окраска капель индикатора в буроватый цвет может наступить сразу или спустя некоторое время, может быть интенсивной или нет,—важно только, остановившись на определенном сроке наступления окраски и определенной ее интенсивности при установке титра раствора желтой соли, придерживаться их же и при всех титрованиях этим раствором. Считаем уместным здесь подчеркнуть, что браться за титрование раствором желтой соли, не установив самостоятельно ее титра, совершенно бесполезно. Нетрудно убедиться простым расчетом, что при упомянутых навеске и концентрации раствора желтой соли каждая 0,1  $\text{см}^3$  (т. е. приблизительно 2 капли) раствора желтой соли соответствуют почти 0,3%  $\text{ZnO}$ .

Приготовление титрованного раствора желтой кровяной соли. В мерной литровой колбе раство-



ряют 28 г продажной желтой соли,  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ , доводят раствор до черты и тщательно перемешивают. Титр этого раствора устанавливают по химически чистому цинку.

Принцип метода заключается в том, что железистосинеродистый калий реагирует с солью цинка, согласно равенству:



Образующийся железистосинеродистый цинк-калий осаждается в виде белого осадка, нерастворимого в воде, уксусной и соляной кислотах. Конец реакции, т. е. момент, когда весь цинк переведен в осадок, узнается при помощи так называемой капельной пробы.

На фарфоровую пластинку с небольшими углублениями или просто на лист хорошо проклеенной бумаги помещают рядами в некотором расстоянии друг от друга крупные капли индикатора, каковым в данном случае служит насыщенный раствор азотнокислого или уксуснокислого уранила. Раствор цинка, находящийся в фарфоровой чашке, по мере приливания к нему из бюретки раствора желтой соли непрерывно и тщательно перемешивают стеклянной палочкой и время от времени каплю этого раствора на стеклянной палочке переносят на капли индикатора. Как только весь цинк будет осажден, согласно приведенному выше равенству, следующая же избыточная капля раствора желтой соли, попавшая в фарфоровую чашку с мутной жидкостью и с нею перемешанная, не найдет уже объекта для химической реакции, и при капельной пробе неперешедшие в нерастворимый осадок ионы  $Fe(CN)_6^{4-}$  будут реагировать с солью уранила, вызывая в каплях индикатора бурое окрашивание.

Установку титра ведут следующим образом. Навеску (1,4—1,5 г) химически чистого цинка помещают в мерную на 250 см<sup>3</sup> колбу, наливают около одной четверти колбы разбавленной (1:1) соляной кислоты и ставят на водяную баню. Когда цинк совершенно растворится, колбу с раствором охлаждают, доводят уровень раствора до метки и тщательно перемешивают.

Из этой колбы берут пипеткой 50 см<sup>3</sup> (т. е.  $\frac{1}{5}$  часть навески) в поместительную фарфоровую чашку, приливают 100 см<sup>3</sup> воды, 25 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора хлористого аммония, 25 см<sup>3</sup> насыщенной сероводородной воды и нагревают на голом огне до начала кипения, но не кипятят. Вместо прибавления сероводородной воды можно прибавлять в чашку несколько кристаллов сернистокислого натрия или калия ( $Na_2SO_3$  или  $K_2SO_3$ ).

Чашку с горячим раствором ставят под бюретку и титруют так, как выше описано (определение  $ZnO$  в белилах).







ляной кислоте, между прочим, можно количественно определить содержание в белилах металлического цинка. Растворение в аммиачной смеси не всегда идет легко, но использование нерастворимого в ней остатка для определения металлического Zn (титрованием солянокислого раствора осадка желтой солью, как выше описано) следует безусловно предпочесть практикуемому иногда растворению белил в разбавленной уксусной кислоте и отфильтровыванию металлического цинка, так как последний, несомненно, частично успевает раствориться в уксусной кислоте, и результаты получаются ниже действительных.

Определение соединений свинца: по ОСТ 633. Осаждение можно производить не  $K_2CrO_4$ , а хромпиком,  $K_2Cr_2O_7$ . Раствор последнего (холодный, конечно) удобно приливать из бюретки в горючую осаждаемую жидкость при постоянном помешивании стеклянной палочкой до явственно оранжевой окраски раствора над осадком  $PbCrO_4$ . Сушить тигель Гуча лучше при  $135—140^\circ C$  и столько же времени (2—3 часа) сколько сушился при той же температуре и тигель Гуча до фильтрования <sup>1)</sup>.

Определение солей серной кислоты: по ОСТ 633 (это определение обычно не производится).

Определение степени измельчения: по ОСТ 633 (не производится до сих пор за неимением указанных в стандарте сит).

Определение объемного числа: по ОСТ 633. Это определение, хотя и не встречавшееся в отношении белил в нашей практике, повидимому, следует считать удачным нововведением, как позволяющее сравнивать тонкость частиц различных сортов белил.

Качественная проба на мышьяк, хотя и не предусмотрена стандартом, но всегда производится. Поступают следующим образом: в эрленмейеровскую колбу всыпают ок. 5 г белил (отвешенных на технических весах с точностью до 0,1 г), приливают 50 см<sup>3</sup> воды и бросают кусочек (ок. 1 г) чистого не содержащего мышьяка цинка. Колбу закрывают плотно пригнанной пробкой, сквозь которую пропущена капельная воронка с налитой в нее разбавленной (1:2) серной кислотой, содержащей 2—3 капли раствора медного купороса, и отводная трубка, загнутая под прямым углом. К отводной трубке прочно прикреплена поглощительная хлоркальциевая трубка, кончающаяся тонкой трубкой (диаметр ок. 1 мм, длина ок. 6—7 см) с заложенной в нее по всей длине ватой, пропитанной раствором сулемы (хлорная ртуть  $HgCl_2$ ) и затем высушенной при

---

<sup>1)</sup> Свинец может быть определен также электролизом азотнокислого раствора белил: он выделится на аноде в виде  $PbO_2$ .



60—70° Ц. Параллельно с этим ставится также собранный прибор с теми же материалами, кроме лишь цинковых белил, это—так называемая слепая проба на чистоту цинка и серной кислоты от примеси мышьяка.

Когда оба прибора собраны, открывают краны капельных воронок и небольшими порциями приливают серную кислоту к содержимому колб. Некоторое количество кислоты должно оставаться в капельных воронках. Выделяющийся водород проходит через хлоркальциевую трубку и трубку с ватой, содержащей сулему. Если в этом водороде будет находиться примесь мышьяковистого водорода ( $\text{AsH}_3$ ) даже в незначительном количестве, вата окрасится в желтый цвет. Состав вещества желтого цвета, получающегося от взаимодействия хлористой ртути и мышьяковистого водорода, точно не установлен.

Существует детализация этого метода, допускающая количественное определение As <sup>1)</sup>.

Вполне точно, но более кропотливо определение мышьяка по способу Марша <sup>2)</sup>.

---

## ГЛАВА IV

### КРАСКИ

В этой главе мы рассмотрим порошкообразные вещества, главное назначение которых окрашивать толщу резины в тот или другой цвет. Вещества, сюда относящиеся (неправильно называемые на резиновых заводах красителями) так же, как и вещества, рассмотренные в предыдущих двух главах, не могут быть резко ограничены в этой своей области. Нельзя сказать, что такое-то вещество окрашивает резину и этим, его влияние ограничивается. Напротив, во многих минеральных красках сложность и многообразность их влияния на резину предугадывается, но сущность этого влияния пока покрыта непроницаемым туманом. В полной мере сказанное относится к природным земляным краскам. Чем определеннее и проще состав, чем ближе он приближается к химическому индивидууму, тем проще, конечно, знакомство со свойствами материала, тем больше уверенность в его применении. Отсюда понятно стремление внедрять в резиновое производство искусственные краски с определенным составом и определенными свойствами и отказываться от часто весьма укрывистых и дешевых, но

---

<sup>1)</sup> F. Hefti u. K. Hühnerbein, Chemiker-Ztg., 1924.

<sup>2)</sup> См. Ф. Гредвел. Курс аналитической химии т. II, кн. I, 1927.



неопределенных по составу и часто неоднородных природных красок. Этим же критерием определенности повидимому руководствуются за границей, все более и более отходя от применения пятисернистой сурьмы, употребляя взамен ее отличающуюся определенностью состава и свойств трехсернистую.

Известно очень большое число красок высокой кроющей способности, великолепных тонов и вполне приемлемых по цене, но только немногие из них выдерживают условия вулканизации, не теряя или не меняя своего цвета. Рекомендуемое некоторыми авторами испытание красок путем перемешивания их с порошком серы и затем нагревания очень часто оказывается недостаточным: при испытании краска не меняет своего цвета, а во время вулканизации при той же температуре совершенно темнеет. Есть и обратные случаи.

Для пигментов белого цвета установлена <sup>1)</sup> функциональная зависимость между их способностью сообщать каучуку окраску той или иной интенсивности и их показателем преломления, а именно, чем больше отличается показатель преломления пигмента от той же константы каучука, тем резче выступает окраска пигмента, введенного в каучук, тем ярче он его окрашивает.

В следующей таблице <sup>2)</sup> приведены показатели преломления для некоторых белых пигментов и каучука.

Пигмент	Показатель преломления
MgCO <sub>3</sub> . . . . .	1,5
Глина . . . . .	1,53
Гипс . . . . .	1,52
ZnO . . . . .	1,9
Литопон . . . . .	2,3 — 2,37
TiO <sub>2</sub> аморфн. <sup>3)</sup> . . . . .	1,8
TiO <sub>2</sub> кристалл. <sup>3)</sup> . . . . .	2,7
Каучук . . . . .	1,47

Как видно из таблицы, наибольшая разница наблюдается в показателях преломления каучука (1,47) и титановых бе-

<sup>1)</sup> Twiss. Ind. Rub. World, 15, 16, 17, 1923.

<sup>2)</sup> F. Kirchhof, Fortschritte in der Kautschuk-Technologie, 63.

<sup>3)</sup> В немецком подлиннике [см. <sup>2)</sup>] приведены формулы Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—это, конечно, ошибка: титановые белила обладают своими ценными свойствами, именно, благодаря двуокиси титана TiO<sub>2</sub>, которой соответствует и приводимый показатель преломления.



лил (1,8—2,7); последние и являются наилучшей по силе белой краской для резиновых смесей; следующее место занимают литопон и цинковые белила. Углекислая магнезия, глина и гипс, показатели преломления которых близки к показателю преломления каучука, не являются белыми красками в резиновых смесях; их цвет так сказать „тонет“ в каучуке, не окрашивая его.

Окрашивание резиновых смесей в различные цвета имеет не только одну цель—удовлетворения требований рынка и капризов моды. Часто окрашивание преследует более глубокую цель: сохранение качества изделий на возможно долгий срок, предупреждение вредных влияний атмосферных воздействий, солнечных лучей и пр.

В этой главе мы рассмотрим следующие неорганические краски:

1. Белые: литопон, титановые белила, окись сурьмы.
2. Желтые: охра, цинк хромовокислый.
3. Красные: мумия, киноварь, сернистая сурьма.
4. Синие: ультрамарин, берлинская лазурь.
5. Коричневые: умбра.

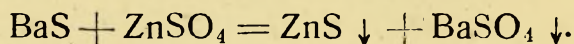
## 1. БЕЛЫЕ КРАСКИ

### Литопон

Литопон представляет собою чрезвычайно тесную и равномерную смесь сернистого цинка ( $ZnS$ ) и сернобариевой соли ( $BaSO_4$ ). Это тяжелый белый порошок уд. веса в зависимости от пропорций, в которых входят в него составные части, 3,8—4,2; рыхлость в среднем 1,63—1,65, высокой кроющей и красящей силы. Нельзя сказать, чтобы литопон пользовался особенной любовью резинщиков, хотя его и употребляют в весьма больших количествах.

Дело в том, что он обладает неприятной способностью образовывать довольно вязкие комки слоистой структуры, что весьма затрудняет процесс крашения.

**Производство литопона.** Литопон готовят, сливая вместе водные растворы сернистого бария и серноокислого цинка. Взаимодействием этих двух растворимых в воде веществ получают нерастворимые  $ZnS$  и  $BaSO_4$ , которые и выпадают в виде белого осадка:

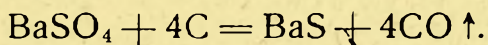


Исходными материалами для производства литопона служат тяжелый шпат (барит, природная сернобариевая соль— $BaSO_4$ ), металлический цинк (обыкновенно в виде старого лома, обрезков и т. п. реже—некоторые цинковые руды), каменный уголь и серная кислота.



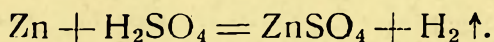
Процесс производства подразделяется на три основные стадии.

1. В первой стадии получают раствор сернистого бария—BaS. Для этого возможно лучше перемешанную смесь тяжелого шпата и угля сильно прокаливают. Уголь отнимает при этом кислород сернобариевой соли, и последняя переходит в сернистый барий; получающаяся окись углерода сгорает:

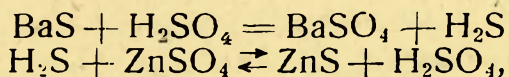


Прокаленная масса, грязного серо-черного цвета, состоит из растворимого в воде BaS, непрореагировавших BaSO<sub>4</sub> и угля, а также песка, сопутствующего тяжелому шпату. Эту массу выщелачивают водой и, отфильтровав на фильтр-прессе, получают прозрачный водный раствор BaS, имеющий, вследствие гидролиза, щелочную реакцию.

2. Вторая стадия процесса состоит в растворении цинка в серной кислоте:



Реакция эта идет вначале бурно, происходит сильное разогревание жидкости (вследствие экзотермичности реакции), затем реакция ослабевает, так что под конец, чтобы вся серная кислота прореагировала с цинком, в жидкость пропускают пар. Очень важно чтобы в готовом растворе сернокислого цинка не было свободной серной кислоты, так как при взаимодействии растворов сернистого бария и сернокислого цинка она будет растворять эквивалентное количество сернистого бария, давая сернобариевую соль; сернистый цинк не образуется:



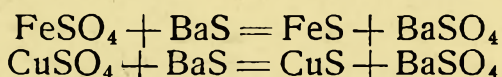
и получится литопон, более или менее обогащенный сернобариевой солью, но с пониженным содержанием сернистого цинка, который является наиболее ценной составной частью этой краски.

Так как цинк, употребляемый для литопонного производства, почти всегда содержит мышьяк, то водород, выделяющийся при растворении такого цинка в серной кислоте, содержит примесь мышьяковистого водорода AsH<sub>3</sub>; этот же последний чрезвычайно ядовит, поэтому большое внимание обращается на удаление выделяющихся газов в высшие слои атмосферы, для чего обыкновенно устраиваются высокие выводные трубы.

Кроме мышьяка цинк всегда содержит примеси железа, свинца, а иногда, и меди. Свинец при растворении цинка в серной кислоте дает нерастворимую сернокислую соль,



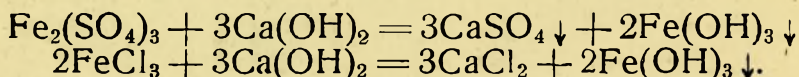
$\text{PbSO}_4$ , которая после фильтрования не попадет в раствор сернокислого цинка; с железом и медью дело обстоит иначе,—они растворяются в серной кислоте, особенно легко железо, и образуют растворимые сернокислые соли:  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ , которые будут реагировать с сернистым барием с образованием нерастворимых сернистых железа и меди черного цвета:



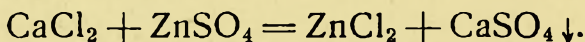
и испортят таким образом цвет литопона.

В виду этого раствор сернокислого цинка подвергается тщательной очистке от солей железа, при этом же происходит и освобождение от солей меди, которых всегда не много, а чаще и совсем не бывает.

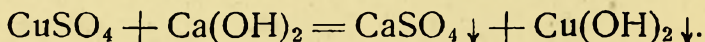
Для освобождения от солей железа применяют белильную известь. Сущность очистки состоит в том, что белильная известь при посредстве своего активного хлора окисляет соль закиси железа,  $\text{FeSO}_4$ , в соли окиси,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeCl}_3$ , а затем осаждает железо в виде гидрата окиси



Здесь имеет место и побочная реакция. Именно—взаимодействие образовавшегося хлористого кальция с серноцинковой солью:



Если в растворе имеются медные соли, то и медь выделится в осадок, тоже в виде гидрата окиси:



Применение вместо белильной извести простой повидимому бесцельно, так как растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в воде значительно выше (в 2 миллиона раз), чем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , поэтому отделение не будет полным. Кроме того растворимость  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  в воде ниже (в 17 раз), чем  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , почему гидрат окиси цинка будет осаждаться первым, т. е. цель очистки—удаление солей железа—как-раз и не будет достигнута <sup>1)</sup>.

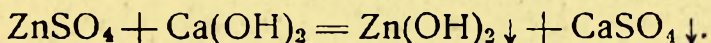
<sup>1)</sup> Интересно проследить величины растворимости приведенных здесь соединений в воде. Так в 100 г раствора содержится:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 15°C	0,13 г
$\text{CaSO}_4$ при 10°C	0,19 г
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ при 18°C	$9,6 \cdot 10^{-3}$ г
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ „ „	$4,8 \cdot 10^{-9}$ г
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ „ „	$5,62 \cdot 10^{-4}$ г.

То обстоятельство, что в рассматриваемом процессе эти осадки находятся не в водном растворе, а в растворе серноцинковой соли, едва ли может иметь другое значение, кроме большего понижения приведенных величин.



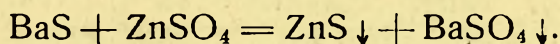
Дозировка белильной извести должна быть точной, ибо избыток ее будет осаждать уже гидрат окиси цинка:



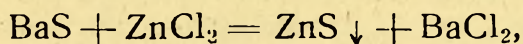
Раствор сернокислого цинка, после осаждения белильной известью, пропускается через фильтрпрессы, называемые у нас „красные пресса“, так как осадок гидрата окиси железа окрашивает их в красный цвет.

Теперь получается раствор серноцинковой соли, не содержащий свободной серной кислоты, а также железных, медных, и свинцовых соединений, но содержащий некоторое количество хлористого цинка,  $\text{ZnCl}_2$ , согласно вышеприведенной побочной реакции.

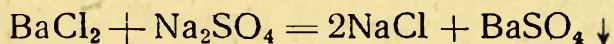
3. Третья стадия — взаимодействие полученных растворов  $\text{BaS}$  и  $\text{ZnSO}_4$ . Эти растворы по трубам проводятся в большие деревянные чаны, снабженные мешалками. Здесь происходит осаждение литопона:



В литопоне такого „нормального“ состава, т. е. когда на 1 молекулу  $\text{ZnS}$  приходится 1 молекула  $\text{BaSO}_4$  содержание  $\text{ZnS}$  равно (округленно) 29,4%, а  $\text{BaSO}_4$ —70,6%. Но так как, согласно вышеприведенной побочной реакции, в растворе сернокислого цинка появляется и хлористый цинк, то имеет место еще такая реакция:



в результате которой содержание  $\text{ZnS}$ , т. е. самой ценной части, но зато и более дорогой, в литопоне повышается. Чтобы не терять хлористого бария в таких случаях прибавляют иногда в реакционный чан сернонатриевой соли —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (техническое название сульфат)<sup>1)</sup>, тогда:



и пропорциональность составных частей восстанавливается.

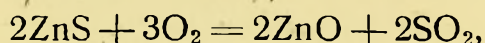
В результате упомянутой побочной реакции и присадки сульфата в литопоне появляется примесь растворимых в воде хлористых и сернокислых солей, отмыть которые вполне невозможно и количество которых в литопоне, применяемом в резиновой промышленности, может быть терпимо только до известного весьма небольшого предела. Установлено, что растворимые в воде хлористые соли ускоряют старение, а сернокислые замедляют вулканизацию резиновых изделий. Хлористые соли очень нежелательны

<sup>1)</sup> Не смешивать с немецкой терминологией, по которой сульфатами называются все вообще соли серной кислоты, напр.,  $\text{CuSO}_4$ —сульфат меди и т. д.



также и потому, что увеличивают гигроскопичность литопона, а следовательно, и его влажность после перевозки или лежания на складе.

Полученный белый осадок литопона фильтруют на фильтрпрессе, просушивают и часто прокаливают при  $600^{\circ}$ , после чего горячий порошок бросают в холодную воду: это изменяет физическую структуру порошка, и краска получается более „укрывистая“. При прокаливании часть сернистого цинка превращается в окись:



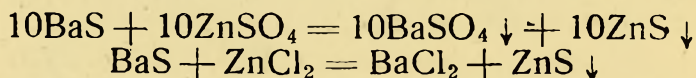
красящая способность которой несколько ниже, чем у сернистого цинка, почему содержание ее техническими условиями для малярной техники тоже ограничивается; для резинового же производства содержание окиси цинка не имеет особенного значения, так как сама  $\text{ZnO}$  только полезна, а разница в красящей способности литопона с 2%  $\text{ZnO}$  или, напр., с 6% в резине почти не заметна.

Так как все-таки литопон ценится, благодаря высокой красящей способности сернистого цинка, то прокаливание его предпочитают вести без доступа воздуха в закрытых наглухо вращающихся барабанах: в этом случае примесь окиси цинка редко превышает 1%.

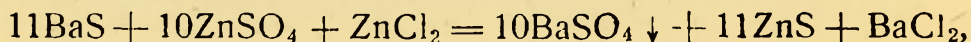
Литопон после прокаливания и обработки водой высушивается во вращающихся вакуум-сушилках и упаковывается в деревянные бочки, которые должны быть выложены внутри бумагой, что, к сожалению, не всегда соблюдается.

В связи с требованием рынка вырабатывается несколько сортов литопона (в СССР — три сорта, в Германии — пять). Сорта различаются по содержанию сернистого цинка, на которое указывает так называемая „печать“ литопона (см. ниже ОСТ 634).

Для изменения содержания сернистого цинка, в реагирующие растворы вводят еще третье вещество, образующее в водном растворе такие ионы, которые осаждали бы или  $\text{ZnS}$  или  $\text{BaSO}_4$ , но не оба вместе. В первом случае получают повышенное содержание  $\text{ZnS}$ , во втором — пониженное, т. е. большее содержание  $\text{BaSO}_4$ . Например, если желательно получить литопон, в котором на 10 молекул  $\text{BaSO}_4$  приходится 11 молекул  $\text{ZnS}$ , то пользуются таким равенством:

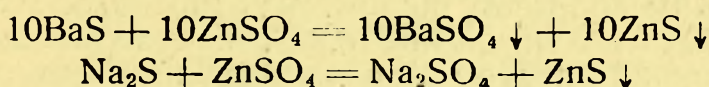


хлористый барий остается в растворе. Суммируя оба равенства, получаем:

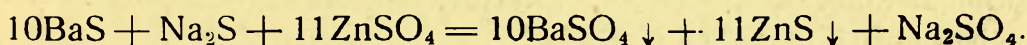




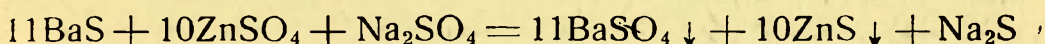
т. е. имеем литопон заданного состава. Чтобы получить тот же результат, можно воспользоваться прибавлением не хлористого цинка, а сернистой щелочи, например:



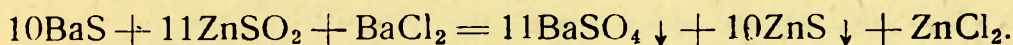
а в сумме:



Прибавляя  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{BaCl}_2$ , достигают понижения содержания  $\text{ZnS}$  или, что то же, повышения содержания  $\text{BaSO}_4$ . Например, рассуждая как выше, будем иметь:



или



**Общесоюзный стандарт** на литопон сухой, ОСТ 634, предусматривает три сорта краски, условное обозначение сортов „Белая печать“, „Красная печать“ и „Зеленая печать“.

Технические условия, согласно ОСТ 634, следующие:

С о с т а в	Белая печать	Красная печать	Зеленая печать
Сернистого цинка не менее .	26 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	29 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	32 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Сернокислого бария не более.	71 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	68 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	65 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Окиси цинка не более . . . . .	2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Влаги не более . . . . .	0,5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Железа (в пересчете на окись) не более . . . . .	0,1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Хлора (Cl) не более . . . . .	0,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Кремнекислоты (SiO <sub>2</sub> ) не более	0,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,2 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Кадмия и свинца . . . . .	отсутствие		

При просеивании литопона сквозь металлическое сито с 3 200 отверстий на 1 см<sup>2</sup> остаток на сите не должен превышать 5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> от веса пробы. Остаток должен быть однородным и проходить целиком сквозь металлическое сито с 1 200 отверстий на 1 см<sup>2</sup>.

П р и м е ч а н и я: 1. Кроющая способность литопона будет дана дополнительно в стандарте тертой краски.

2. В литопоне для резиновой промышленности содержание влаги не должно превышать 0,2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, но при этом допускается содержание окиси цинка не более 2,2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

3. Отбор проб для определения влажности происходит на месте производства литопона.

Приведенные технические условия по ОСТ'у 634 не отличаются в сущности от принятых нашей резиновой промышленностью до издания стандарта. Все неудобство



нового стандарта заключается в примечании 3, касающемся отбора проб для определения влажности на месте производства литопона. Как показывает практика, влажность взятой таким образом пробы, как правило, оказывается нормальной, т. е. не выше 0,2%, как то предусмотрено примечанием 2. Однако прибывающая на резиновый завод после этого партия литопона имеет обыкновенно влажность, превышающую норму, и приходится материал принимать и высушивать своими средствами.

Такое явное проявление гигроскопичности литопона есть следствие двух причин:

1) желая резинщиков иметь литопон с повышенным содержанием  $ZnS$  и

2) неудовлетворительной упаковки: бочки или совсем не выкладываются внутри бумагой, или эта бумага плохо проклеена и сама очень гигроскопична. Повидимому, лучше всего было бы применение пергаментной бумаги.

Что касается первой причины, то повышение в литопоне содержания сернистого цинка неизбежно связано с повышением содержания хлор-иона (растворимых в воде хлористых солей), что вытекает из самого способа производства такого литопона (см. выше).

**Методы испытания.** Влага определяется высушиванием навески 2—5 г в сушильном шкафу при  $105^{\circ}C$  в течение 3-х часов.

Определение сернистого цинка и окиси цинка. Сначала определяется общее содержание цинка, т. е. цинк, связанный с S и с O. Для этого навеску около 3 г литопона обрабатывают при кипячении приблизительно  $50\text{ см}^3$  разбавленной (1:2) соляной кислоты и декантируют через фильтр в мерную колбу, емкостью в  $250\text{ см}^3$ . Слив раствор с нерастворившегося остатка, операцию повторяют с тем же количеством свежей кислоты и затем, отфильтровав жидкость декантацией, как и в первый раз, промывают остаток горячей водой, сначала декантацией, потом на фильтре до тех пор, пока горячие промывные воды не заполнят мерной колбы до черты. Раствору в колбе дают охладиться до температуры лаборатории, отчего уровень раствора понизится, доливают водой до черты и тщательно перемешивают.

Из этого раствора берут пипеткой  $50\text{ см}^3$  в поместительную фарфоровую чашку и, прибавив  $NH_4Cl$  и  $H_2S$ -воды или  $Na_2SO_3$ , титруют раствором желтой соли, как описано при цинковых белилах. Результат титрования перечисляют на  $ZnS$ .

Для определения окиси цинка навеску литопона (ок. 10 г) кипятят с разбавленной (1:10) уксусной кислотой, декантируют в мерную на  $250\text{ см}^3$  колбу, повторяют опе-



рацию кипячения 4—5 раз, каждый раз с новой порцией уксусной кислоты, доводят по охлаждении раствор в колбе до метки водой и берут для титрования пипеткой 50  $\text{см}^3$  этого раствора. Титрование ведут в фарфоровой чашке с прибавлением указанных веществ, как выше описано. Результат титрования перечисляют на  $\text{ZnO}$  и выражают в процентах.

Теперь на основании результатов этих обоих титрований можно вычислить содержание  $\text{ZnS}$  в исследуемом литопоне. Именно, если результат титрования уксуснокислой вытяжки (дающий содержание  $\text{ZnO}$ ) перечислить на  $\text{ZnS}$  и вычесть из результатов первого титрования (уже перечисленных на  $\text{ZnS}$ ), то разность даст содержание  $\text{ZnS}$  в литопоне.

Определение содержания хлора. Навеску (ок. 20 г) кипятят при постоянном помешивании стеклянной палочкой (иначе происходят сильные толчки) с дистиллированной водой и декантируют через фильтр в мерную колбу, емкостью в 500  $\text{см}^3$ . Операцию кипячения проделывают 4—5 раз, каждый раз декантируя. Затем переносят остаток на фильтр и промывают горячей водой до тех пор, пока жидкость не наполнит колбу до черты. По охлаждении раствора его доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Иногда раствор бывает мутный: это—обычно прошедший сквозь фильтр сернистый цинк, гораздо реже—сернокислый барий или и то и другое. Осадку лучше дать за ночь отстояться, можно профильтровать еще раз. Из такого профильтрованного или отстоявшегося раствора, не взмучивая осадка, берут пипеткой 100  $\text{см}^3$  в поместительную фарфоровую чашку и пробуют реакцию раствора фиолетовой лакмусовой бумажкой. Если реакция щелочная, то к раствору прибавляют по каплям очень разбавленной (примерно 1:50) уксусной кислоты, тщательно перемешивая жидкость после каждой капли стеклянной палочкой, до наступления нейтральной на лакмус реакции. К нейтрализованному раствору прибавляют маленький кристаллик  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и титруют бледно-соломенно-желтого цвета жидкость децинормальным раствором  $\text{AgNO}_3$ . Если  $a$  г навеска литопона, для титрования взята  $\frac{1}{5}$  часть (100  $\text{см}^3$  из 500  $\text{см}^3$ ), титр 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3 = 0,0035457$  г  $\text{Cl}$  и израсходовано его  $b$   $\text{см}^3$ , то

$$\% \text{ Cl} = \frac{0,0035457 \cdot b \cdot 5 \cdot 100}{a}$$

Определение содержания  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SiO}_2$  обычно не производится, равным образом не определяется содержание железа (методика см. ОСТ 634). Присутствие свинца (как



правило, его не бывает) обнаруживается, когда к солянокислой вытяжке, взятой для титрования желтой солью, прибавляют насыщенную сероводородом воду: жидкость темнеет или чернеет, смотря по количеству свинца; раствор при этом не должен быть очень кислым: к нему полезно прибавить аммиака, но так, чтобы реакция оставалась явственно кислой. Если потемнение есть, в раствор пропускают сероводород, одновременно нагревая до кипения. Сернистый свинец отфильтровывают и промывают горячей подкисленной соляной кислотой водой. Фильтрат употребляют для титрования желтой солью, черный же осадок растворяют при нагревании на водяной бане в разбавленном (1:1) азотной кислоте, отфильтровывают выделившуюся серу, прибавляют к раствору аммиака до щелочной реакции, затем уксусной кислоты до кислой, вливают в уксуснокислый раствор избыток раствора двуххромовокалиевой соли (хромпик— $K_2Cr_2O_7$ ) и нагревают почти до кипения. Появление оранжевого осадка подтверждает наличие в литопоне свинцовых соединений. Не определяя свинца количественно, товар бракуют.

К литопону часто для улучшения цвета прибавляют ультрамарин (так называемая в общежитии „синька“), его присутствие узнается при сравнении окраски растворов: водного, приготовленного для определения хлора, и солянокислого—для определения общего содержания цинка, после кипячения их. Первый (водный) раствор сохраняет слегка голубоватый оттенок, второй (солянокислый) приобретает желтоватый оттенок, вследствие разложения ультрамарина соляной кислотой. Небольшая примесь ультрамарина не имеет для резины никакого значения.

### Титановые белила

Титановые белила, не вырабатываемые пока у нас в Союзе, постепенно все больше проникают в резиновую промышленность за границы. Этот успех объясняется их чрезвычайно высокой красящей способностью, полной неядовитостью и неизменяемостью при вулканизации. Цена их пока несколько высока, что, конечно, является препятствием к их более широкому распространению.

С химической стороны это—двуокись титана,  $TiO_2$ , обыкновенно с большой примесью сернобариевой соли ( $BaSO_4$ ) или окиси цинка ( $ZnO$ ), иногда гипса. Удельный вес около 4. Американские марки носят название „Титанокс“, норвежские—„Кромос“; есть впрочем и другие торговые названия.



## Окись сурьмы

Изредка употребляемая в качестве белой краски трех-окись сурьмы,  $Sb_2O_3$ , была для союзной резиновой промышленности импортным материалом, и применение ее теперь оставлено. Содержит примесь четырехокси<sup>1)</sup>,  $Sb_2O_4$ , почему и не растворяется сполна при кипячении с концентрированной соляной кислотой (уд. в. 1,19), а требует кипячения с концентрированным раствором винной кислоты, при чем должна растворяться полностью, оставляя лишь слабую муть—примеси.

Красящая способность исключительно высокая, но при вулканизации частично дает  $Sb_2S_3$  — красного цвета.

Английская фирма Куксон выпускает эту краску в продажу под названием „Тимонокс“, которое происходит от  $An[timon\ ox]id$ —окись сурьмы. Удельный вес порошка 5,2—5,6.

## 2. ЖЕЛТЫЕ КРАСКИ

### Охра

Охра представляет собою природную земляную краску, главной составной частью которой является глина, окрашенная водными окислами железа в различные тона: от светлорозоватого до желто-оранжево-красноватого. Кроме этих двух основных составных частей в различных охрах можно найти: песок, гипс, мел, соединения магния, окислы марганца, бурый уголь и другие органические вещества.

По П. Федотьеву<sup>2)</sup>, состав хороших охр обыкновенно варьирует в следующих пределах в процентах:

Глинистого вещества ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) . . .	69,0	66,4	66,5	64,5
Окиси железа . . . . .	19,0	23,5	24,5	26,6
Химически связан. воды . . . . .	7,0	7,0	7,5	7,8
Извести ( $CaO$ ) . . . . .	2,0	2,0	2,0	1,5
Магнезии ( $MgO$ ) . . . . .	1,0	1,0	0,8	0,5

**Месторождения** охр довольно распространены. Наилучшими охрами считаются французские. В СССР наибольшее значение по добыче охр и других природных железных красок (мумия, сурик, умбра) имеют Криворожский и Артемовский районы (УССС), Кутаисский и Шаропанский в Закавказье, Тихвинский (бокситы) и Вытегорский (цветные глины) в Северо-Западной (Ленинградской) области<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Чаще краска состоит главным образом из четырехокси.

<sup>2)</sup> Технич. анализ минер. веществ т. V, стр. 61.

<sup>3)</sup> Геол. ком. Годовой обзор минеральных ресурсов СССР за 1926/27 г., стр. 728.



**Производство охры** как краски очень не сложно: все дело сводится к тщательной сортировке, тончайшему измельчению, омучиванию и высушиванию.

**Технические условия**, существовавшие раньше на наших резиновых заводах, были весьма сжаты и касались вообще „железных красок“, но в виду имевшаяся главным образом, вероятно, мумия, употреблявшаяся как для пудрения, так и для смесей, но, обычно таких, как, напр., консервные кольца, которые способны выдерживать полагающийся срок службы при весьма низкосортных наполнителях. „Вулкан-асбест“ также не капризен в этом отношении.

Эти технические условия были следующие: влаги не более 1%, уд. в. 5,1—5,3, спиртовая вытяжка должна быть бесцветна.

Специально на охру существовали уже несколько более уточненные технические условия на заводе „Каучук“, именно влага не более 0,2%; потеря при прокаливании 7—9%;  $\text{SiO}_2$  не менее 58%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 15%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  около 19%;  $\text{CaO}$ —следы.

Наконец с 1 октября 1928 г. введен общесоюзный стандарт на охру сухую, ОСТ 229, согласно которому технические условия устанавливаются следующие:

- а) Окиси железа не менее . . . . . 12%
- б) Потерь при прокаливании не более . . . 10 „
- в) Солей кальция, в пересчете на окись кальция, не более . . . . . 2 „
- г) Влаг не более . . . . . 3 „
- д) Остатка, нерастворимого в соляной кислоте (уд, вес 1,1) не более . . . . . 75 „
- е) Реакция . . . . . нейтральная
- ж) При просеивании охры через металлическое сито с 3 200 отверстий на 1 см<sup>2</sup> остаток на сите не должен превышать 5% от веса пробы. Остаток этот должен быть однородным и проходить целиком через металлическое сито с 1 200 отверстий на 1 см<sup>2</sup>.
- з) Оттенок охры устанавливается соглашением сторон.

**Общие замечания.** Ни одно из приведенных технических условий на охру не может считаться достаточным и гарантирующим получение удовлетворительной цветной резины, в особенности при производстве ее для массовых изделий, напр., цветной обуви: бот, сапожков, галош и пр.

Дело в том, что, во-первых, охра имеет большое применение, благодаря своей хорошей укрывистости и дешевизне, как малярная краска и именно как дешевая краска и не подвергается у нас в Союзе ни тщательной сортировке, ни омучиванию, ни хорошему высушиванию. Поэтому



иметь большую партию вполне однотонной и однородной по составу краски весьма затруднительно. Здесь, как и вообще в отношении всех природных железных красок, а умбры (см. дальше: коричневые краски) особенно, вполне применим парадокс: лучше иметь материал худшего качества, но однородный и обладающий постоянными свойствами и составом, чем материал лучшего качества, хотя и однотонный, но меняющегося состава и потому таящий в себе неожиданности.

Переходя к деталям, необходимо отметить потерю при прокаливании, ограничиваемую ОСТ'ом 10%. Несомненно, здесь имеет значение для резинового производства не только количественная сторона (не более 10%), но и качественная: какие слагаемые составляют эту потерю при прокаливании. Сюда относится, конечно, в первую очередь, вода: гигроскопическая, кристаллизационная (напр., гипс:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и химически связанная т. наз. конституционная (напр.,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и пр.). Далее идет потеря, происходящая от удаления органических веществ. Наконец нельзя не отметить изменений, происходящих с солями серной и сероводородной кислот (т. наз. сульфатами и сульфидами) при прокаливании их при доступе воздуха; эти изменения (напр., выделение  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) также дают убыль в весе.

Пары, выделяющиеся в начале прокаливания, имеют иногда кислую реакцию, иногда реакцию щелочную; последняя особенно наблюдается у умбры.

Далее имеет значение, конечно, наличие в рассматриваемых красках растворимых в воде веществ, среди которых главное место занимают соли; в числе катионов здесь обычно можно найти щелочи (кальций), железо; среди анионов:  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$  и, вероятно, фосфорн. кислоты.

Наконец, как и в большинстве железосодержащих пород, в земляных железных красках с вероятностью можно ожидать присутствия соединений марганца.

В отношении этих последних соединений у резинщиков существует мнение о их полной недопустимости в резиновых смесях.

Б. Лефф<sup>1)</sup> упоминает, что кислородные соединения марганца вызывают полное разрушение каучука. Тот же автор<sup>1)</sup> указывает, что, по наблюдениям Томсона и Льюиса Вебера, а также Бруни и Пелицолла, введение 1% коллоидной перекиси марганца способствует развитию липкости в сыром каучуке в течение пяти недель.

---

<sup>1)</sup> Б. Лефф. Химия каучука. 1930, стр. 93—94. Там же указание соответствующей литературы и дополнительное примечание проф. Б. В. Бизова.



С другой стороны, в литературе имеется указание на вредность марганца лишь при холодной вулканизации и только в том случае, когда валентность марганца выше двух. Это указание вполне понятно, так как при холодной вулканизации имеет место образование хлористого водорода, а все соединения марганца валентности выше двух разлагают его с выделением свободного хлора, образующего с каучуком продукты присоединения и замещения, не имеющие ничего общего с первоначальным эластичным продуктом.

В виду некоторой противоречивости литературных данных, а также предполагая возможность присутствия в природных железных красках кремнеземных соединений марганца, т. е. марганцовых силикатов, в которых Mn должен быть двухвалентным, и не видя причин к вредному действию этих силикатов на резину, нами были поставлены две пробы, чтобы пролить некоторый свет на вопрос о вредности марганца при вулканизации в горячем воздухе.

В обоих случаях была взята смесь, по рецепту цветной резины для бот и сапожков, в которую входили охра и умбра. Для каждой пробы были приготовлены три смеси: с умброй, свободной от марганца, с умброй, в которую искусственно была введена 0,1% двуокиси марганца ( $MnO_2$ ) и 0,5%  $MnO_2$ . Смеси вулканизовались в пластинах 3 ч., 3 ч. 15 м., 3 ч. 30 м. и 3 ч. 45 м. Вулканизованные пластины были подвергнуты следующим механическим испытаниям: на модуль эластичности, на разрыв, на остаточное удлинение и на полезную упругость (гистерезис). Те же испытания были произведены и с пластинами тех же варок, подвергнутыми искусственному старению в течение 96 часов при 70° Ц<sup>1)</sup>.

Результаты получились очень не резко выраженные и несколько противоречивые—именно: одна проба показала некоторое (очень незначительное) улучшение механических свойств вулканизатов, содержащих марганец; вычерченные кривые результатов механических испытаний создают даже впечатление о некотором ускоряющем действии двуокиси марганца. С другой стороны, вторая проба, произведенная в тех же условиях, показала некоторое (тоже очень незначительное) ослабление механических свойств.

Ни в одном из произведенных опытов не было обнаружено ни малейшей липкости резины.

Конечно, делать заключение на основании лишь двух проб нельзя,—возможно, что в природных земляных красках марганец может находиться в таких соединениях и в таком

---

<sup>1)</sup> Тогда принималось, что это соответствует двум годам естественного старения.



физическом состоянии, что сможет влиять путем ли катализа, путем ли непосредственного химического воздействия разрушительно на каучук, но этот вопрос, насколько нам известно, еще никем не разрабатывался. Действительность пока остается таковой, что по всем вышеизложенным причинам до сего времени еще нельзя дать твердых технических условий на природные железные краски, предназначенные специально для резиновых смесей, и что в каждом отдельном случае применения таких красок для ответственных смесей нужна тщательная технологическая проба.

Из отрицательных факторов не химического характера нужно указать, что охра иногда содержит небольшие включения, напоминающие мягкий бурый уголь или торф. Эти включения при размазывании охры пальцем по шероховатой (фильтровальной) бумаге дают резкие темные, почти черные черты и могут обусловить неоднотонную окраску резины.

При тщательной сортировке, отмучивании, высушивании, размалывании и отсеивании краски на месте ее производства этих включений не должно было бы быть.

В заключение приведем результаты аналитических испытаний нескольких охр, испробованных для цветной резины.

Влага . . . . .	1,12	5,55	2,03	2,38	2,66	2,63	2,98	5,69
Потеря при прокаливании . . . . .	8,02	13,58	8,76	8,15	9,47	9,20	11,53	14,84
Мп . . . . .	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Отсев на сите № 100 . . . . .	следы	7—12,5	следы	0,55	0,46	следы	0,17	4,00
Растворимая в воде часть . . . . .	есть, но не содержит Fe	не исп.	0,13	следы	0,40	0,30	следы	не исп.
	темно-желт.	бледн. желт.	—	станд.	станд.	станд.	—	станд.
Цвет . . . . .								

Аналитическое испытание производится согласно ОСТ 229.

Дополнительно производятся следующие испытания:

На присутствие марганца: некоторое количество краски для удаления органических веществ прокалывают в фарфоровом тигле на сильном огне, время от времени помешивая стеклянной палочкой. Щепотку прокаленной краски помещают в пробирку, приливают 2—3 капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают: делается это для удаления  $H_2S$ ,  $HCl$ ,  $SO_2$  и прочих окисляемых марганцевой кислотой веществ. Полезно во время нагревания с серной кислотой продувать пробирку сухим воздухом.

Затем прибавляют в пробирку (около  $\frac{1}{3}$  объема ее) концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,40) и прибли-



зительно 3—4 см<sup>3</sup> двуокиси свинца ( $PbO_2$ )<sup>1)</sup> или свинцового сурика ( $Pb_3O_4$ ), перемешивают все стеклянной палочкой и нагревают (сбоку, а не дно) до кипения. После этого добавляют в пробирку почти доверху воды, перемешивают и дают отстояться. Малиновая или розовая окраска жидкости над осадком доказывает наличие в краске Мп.

В некоторых случаях присутствие Мп можно обнаружить лишь после сплавления краски с содой или с кислой сернокалиевой солью ( $KHSO_4$ )<sup>2)</sup>. Вредность марганца для резины в этом последнем случае весьма сомнительна.

Растворимая в воде часть определяется путем нагревания навески в 5—10 г с водой в грушевидной колбочке, приспособленной для центрифуги; во время нагревания содержимое колбочки многократно взбалтывают. После нагревания колбочку помещают в центрифугу. Прозрачную жидкость сливают с плотно осевшего осадка через фильтр в точно взвешенную легкую стеклянную чашечку, воду из которой затем выпаривают или на паровой бане или над ламповым стеклом, под которым помещено небольшое газовое пламя. В колбочку с осадком вновь приливают воду, взбалтывают и снова нагревают, время от времени возобновляя взбалтывание. Затем снова центрифугируют, фильтруют в ту же чашечку и опять выпаривают. Эти операции с новыми порциями воды проделывают 4—5 раз. После выпаривания всех водных вытяжек, чашечку с оставшимися в ней солями высушивают в термостате в течение 2-х часов при 100°Ц и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Привес выражают в процентах.

К центрифугированию приходится прибегать потому, что отфильтровать чрезвычайно тонкую взвесь (суспензию), очень медленно оседающую, редко удается: она проходит сквозь фильтр.

После взвешивания содержимое чашечки растворяют в воде и производят качественное испытание на катионы и анионы по обычным методам качественного анализа.

Качественная проба на характер продуктов, выделяющихся при прокаливании в пробирке, производится следующим образом. В сухую пробирку на высоту 2—3 см насыпают исследуемую краску и осторожно нагревают на племени газовой горелки ту часть пробирки, которая заполнена краской. Сначала обыкновенно выделяются пары гигроскопической воды, которые и сгущаются в виде росы и капелек на холодных частях пробирки. Следует попробовать реакцию выделяющихся паров и сгустившейся воды

---

<sup>1)</sup> Необходимо предварительно убедиться в отсутствии в них Мп.

<sup>2)</sup> Вероятно, вследствие наличия некоторых марганцовых силикатов, не разлагающихся при описанной обработке.



фиолетовой лакмусовой бумажкой: реакция бывает иногда кислая, если нагревалась охра: умбра обычно при нагревании дает или нейтральную или щелочную на лакмус реакцию. Постепенно-усиливая нагревание, заставляют разлагаться органическую часть краски, если таковая имеется: появляется дым, иногда со щелочной реакцией, в виду выделения, напр., аммиачной воды, как продукта сухой перегонки, так как доступ воздуха в пробирку очень незначителен. Когда органического вещества много, как, например, в умбрах с большим содержанием бурого угля, то появляется и смолистый возгон. Все эти наблюдения должны быть сравниваемы с таковыми же, полученными при испытании стандартной краски, дающей заведомо удовлетворительные результаты в производстве. Однако, повторяем, технологическое испытание следует считать пока безусловно необходимым.

Цвет испытываемой краски сравнивается со стандартным образцом, если размазывать исследуемую краску пальцем на листе фильтровальной бумаги рядом со стандартом или если поместить на стеклянной пластинке рядом две небольшие кучки краски исследуемой и стандартной и накрыть затем другой стеклянной пластинкой. Если верхнюю пластинку прижать так, чтобы обе краски пришли в соприкосновение, то очень ясно видна малейшая разница в оттенке цвета, особенно при дневном свете.

Если требуется подогнать какой-нибудь строго фиксированный цвет, то о пригодности исследуемой краски или смеси красок с этой точки зрения можно судить также лишь после пробной вулканизации.

### Цинковая желтая или цинковый крон

Это искусственная желтая краска, представляющая собою хромовоцинковую соль— $ZnCrO_4$ , получается в результате взаимодействия растворов цинковых солей—обыкновенно цинкового купороса —  $ZnSO_4$  и двуххромовокалиевой соли. Эта краска редко встречается в совершенно чистом виде. Обыкновенная примесь к ней—хромовокислый свинец и сернокислый свинец; далее встречаются  $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$ , глина и пр. Цинковый крон иногда употребляется в резиновых смесях для придания им желтого цвета, поэтому, естественно, примесь свинцовых соединений недопустима.

При качественном испытании на чистоту краску обрабатывают при нагревании (но не до кипения) с 10%-ным раствором едкого натра, при этом цинк и свинец переходят в раствор в виде цинката и плумбита, нерастворенными остаются  $BaSO_4$ ,  $CaCO_3$ , большая часть  $CaSO_4$  и глины. Жидкость разбавляют равным объемом воды и отфильтро-



ывают нерастворившуюся часть. Фильтрат, содержащий цинк, свинец, алюминий, кремнекислоту,  $\text{SO}_4^{2-}$  и часть  $\text{Ca}^{2+}$ , сильно подкисляют крепкой соляной кислотой (уд. в. 1,19); к кислому раствору прибавляют несколько  $\text{см}^3$  спирта <sup>1)</sup> и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до суха. К сухому остатку прибавляют несколько (5—10)  $\text{см}^3$  крепкой соляной кислоты, затем 150—200  $\text{см}^3$  воды, нагревают до кипения и фильтруют. В фильтрат пропускают сероводород, при чем, если свинец сразу не выделяется в виде черного  $\text{PbS}$ , то во время пропускания сероводорода из пробирки следует прибавлять понемногу аммиака, но так, чтобы реакция раствора оставалась кислой. Отфильтровав  $\text{PbS}$  <sup>2)</sup>, фильтрат кипятят до удаления  $\text{H}_2\text{S}$ , прибавляют затем к нему аммиака до щелочной реакции и крепкой уксусной кислоты до ясно кислой реакции и вновь пропускают сероводород,—при этом выпадает белый осадок  $\text{ZnS}$ .

### 3. КРАСНЫЕ КРАСКИ

#### Пятисернистая сурьма

Широко применяемые в русской резиновой промышленности сернистые соединения сурьмы, в особенности так называемое пятисернистое ее соединение, до сих пор являются предметом импорта. В настоящее время уже разработаны способ и установка производства пятисернистой сурьмы, и, надо полагать, в недалеком будущем мы освободимся от иностранной зависимости и в этом отношении.

**Производство.** Исходным материалом для получения пятисернистой сурьмы служит природная трехсернистая сурьма — минерал стально-серого, напоминающего графит цвета, известный под именем сурьмяного блеска (у немцев — Grauspießglanz).

Сурьмяный блеск в измельченном состоянии обрабатывают при нагревании раствором многосернистого натрия, в результате чего трехсернистая сурьма переходит в раствор в виде сульфосурьмянонатриевой соли.

Обыкновенно не пользуются готовым многосернистым натрием, а просто кипятят порошок сурьмяного блеска с смесью соды, извести и серы, взятыми в нужной пропорции, с водой в железном котле, снабженном двойными стенками для обогрева паром.

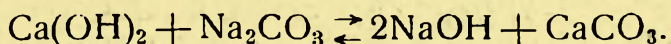
<sup>1)</sup> Для восстановления  $\text{CrO}_3$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ).

<sup>2)</sup> Промытый черного цвета осадок следует растворить в разбавленной (1:1) азотной кислоте и с раствором проделать характерные качественные реакции на свинец.

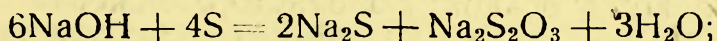


Происходящие при этом химические реакции можно расположить в такой последовательности.

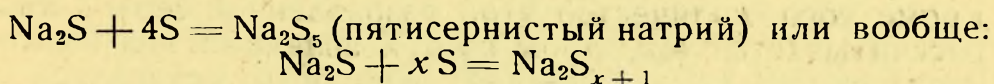
Известь каустифицирует соду (см. производство едкого натра):



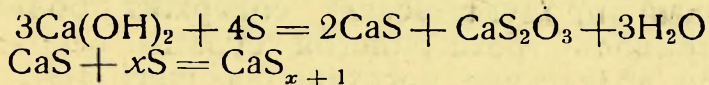
Образовавшийся едкий натр реагирует с серой <sup>1)</sup>, образуя сернистый натр и гипосульфит:



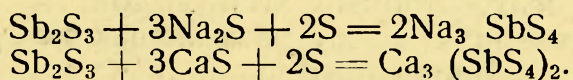
кроме этой имеет место еще побочная реакция между сернистым натрием и серой, ведущая к образованию многосернистых соединений, напр.:



Известь, хотя и в меньшей степени, но также реагирует с серой, образуя аналогичные соединения кальция:



Получившиеся сернистые и многосернистые соединения натрия и кальция (опять-таки в гораздо меньшей степени) реагируют с порошком сурьмяного блеска ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), давая соответствующие сульфосоли:



Серу намеренно берут в таком избытке, чтобы образовались соли сульфосурьмяной кислоты.

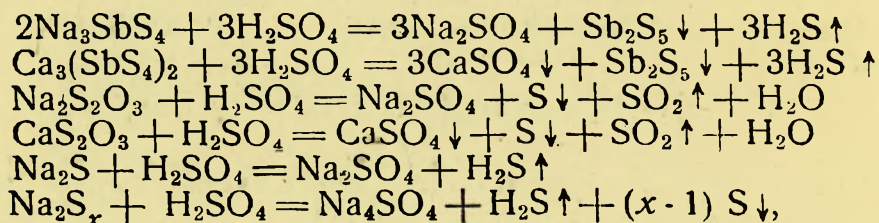
После отстаивания на дне котла будет находиться плотный слой белого цвета, состоящий главным образом из углекальцевой соли и отчасти извести. Над этим слоем находится прозрачный сильно щелочной раствор желтого цвета, содержащий сульфосурьмянокислые натрий и кальций.  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  и  $\text{Ca}_3(\text{SbS}_4)_2$ , и непрореагировавшие остатки сернистых и многосернистых натрия и кальция.

Этот раствор сифонируют в поместительный чан, наполненный разбавленной серной кислотой и снабженный мешалкой и газоотводной трубой для выделяющегося сероводорода.

<sup>1)</sup> Обыкновенно пользуются серным цветом.



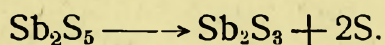
Находящиеся в растворе вышеперечисленные соли реагируют с серной кислотой, согласно равенствам:



т. е. выпадают в осадок: золотисто-оранжевая пентасернистая сурьма  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ; мало растворимая сернокальциевая соль  $\text{CaSO}_4$  и сера; в избытке выделяется сероводород.

Применяемая в этом процессе серная кислота берется такой концентрации, чтобы сделать незаметным ее растворяющее действие на выпадающую пентасернистую сурьму. Кроме того, количество этой разбавленной серной кислоты рассчитывается так, чтобы по прибавлении к ней щелочного раствора из котла реакция жидкости оставалась лишь слабо кислой.

Происходит ли при этом все-таки частичное растворение пентасернистой сурьмы или нет, но в результате процесса готовый продукт всегда содержит большую или меньшую примесь трехсернистой сурьмы, вероятно, главным образом вследствие восстанавливающего действия сероводорода:



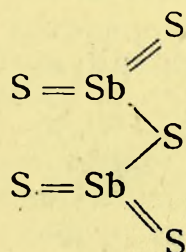
Полученный после реакции с серной кислотой осадок, состоящий из  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , S и  $\text{CaSO}_4$ , отфильтровывается на фильтрпрессах, промывается водой и высушивается. Высушенную твердую массу размалывают с водой на шаровых мельницах и вновь осторожно высушивают. В зависимости от времени и температуры высушивания получают порошок от золотисто-оранжевого до красно-оранжевого оттенков. Как правило, чем дольше длится высушивание и чем выше температура, тем краснее и темнее получаемый продукт; равным образом, чем продукт тоньше измельчен, тем желтее и светлее его окраска.

Описанный способ производства применяется германскими фирмами. В Англии принято работать без добавления соды или сернистого натрия, применяя только известь, серу и сурьмяный блеск. Это ведет к образованию одних кальциевых соединений: сульфосурьмянокислых, серноватистокислых и сернистых, что в связи с применением серной кислоты для осаждения сернистой сурьмы обуславливает чрезвычайно высокую примесь гипса к полученному указанным способом продукту. Эта примесь часто превышает 40—50%.



**Научные исследования.** Вопрос о получении пентисернистой сурьмы и даже о возможности самого ее существования был предметом обширных научных исследований<sup>1)</sup>. Эти исследования, поскольку „пентисернистая сурьма“ еще широко применяется на резиновых заводах, не могут не интересовать образованного резинщика и не только своей теоретической стороной, но и с чисто практической точки зрения, однако овладение последней невозможно без знания первой.

Повидимому, на основании работ L. Currie и F. Kirchhoff'a, можно считать установленным, что собственно пентисернистая сурьма, т. е., как ее принято понимать в аналитической химии, соль сурьмы и сероводородной кислоты, имеющая структуру:



и содержащая в молекуле два атома пентивалентной сурьмы, если и существует и может быть получена, то лишь при чрезвычайно точном соблюдении довольно строгих условий, выработанных Bunse'n'ом<sup>2)</sup>.

Никогда при осаждении кислых растворов пентивалентной сурьмы сероводородом или при разложении растворов сульфосурьмянокислых солей разбавленными кислотами не может образоваться пентисернистая сурьма, как таковая, т. е.  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ .

Всегда в обоих этих случаях получается соединение, анализ которого, в пределах ошибок опыта и чистоты полученного препарата, соответствует формуле  $\text{Sb}_2\text{S}_4$ , т. е. так называемой четырехсернистой сурьме. Взгляд на природу этого последнего соединения нельзя считать окончательно установившимся.

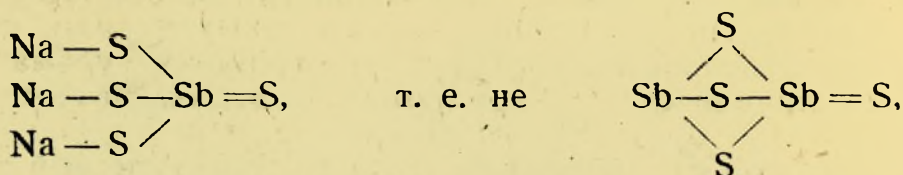
F. Kirchhoff рассматривает его, как сульфосурьмянокислую сурьму, но придает ему структурную формулу

<sup>1)</sup> См. обстоятельные статьи: F. Kirchhoff. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1920, 112, вып. 1, 67—80; L. M. Currie. Journal of Physical Chemistry, 1926, февраль 30, № 2, 205—238: Antimony sulphides. В этих же статьях приведена вся довольно обширная литература по рассматриваемому вопросу.

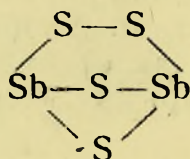
<sup>2)</sup> Annal., 1878, 192, 305, 317; также Bosek, J. Chem. Soc. 1895. 67, 515.



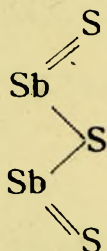
не ортосульфосурьмяной соли, аналогично, напр., соли Шлиппе<sup>1)</sup>:



а формулу кольцеобразного многосернистого соединения, содержащего лишь трехвалентную сурьму:



Равным образом трехсернистой сурьме он приписывает не обычно принимаемую формулу с открытой цепью:



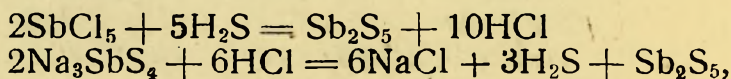
а замкнутую формулу сурьмяной соли ортосульфосурьмянистой кислоты:



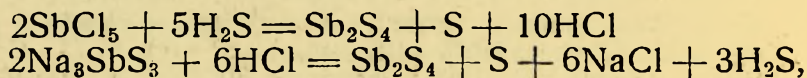
ортосульфосурьмянистая  
кислота

соль сурьмы ортосульфосурьмянистой кислоты

Согласно F. Kirchhoff, реакции получения пентасернистой сурьмы, изображаемые в аналитической химии общезвестными равенствами:



никогда не идут, как выше указано, а всегда сопровождаются выделением свободной серы:

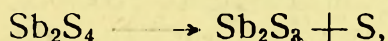


<sup>1)</sup> Солью Шлиппе собственно называется соединение с 10-ю молекулами кристаллизационной воды, т. е.  $\text{Na}_2\text{SbS}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .



что и понятно в виду сильных восстановительных свойств сероводорода.

Далее, в виду разлагающего действия сильных минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) на соли сульфосурьмяной кислоты и в данном случае в зависимости от условий опыта, концентраций реагирующих веществ и температуры, происходит в большей или меньшей степени разложение четырехсернистой сурьмы с выделением трехсернистой и серы:



имеющее место и при нагревании сухого четырехсернистого соединения выше  $160^\circ \text{C}$  (по F. Kirchhoff).

Таким образом, по F. Kirchhoff, оранжево-красное соединение нужно рассматривать, как смесь  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  с меняющимися (от 0 до приблиз. 50%) количествами  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и свободной серы.

L. M. Currie, не входя в предположения о структуре четырехсернистой сурьмы, на основании своих весьма обстоятельных опытов, также полагает доказанным, что пигмент, осажденный из раствора сульфосурьмянонатриевой соли действием разбавленной кислоты, не является пятисернистой сурьмой, а смесью серы и твердого раствора серы в четырехсернистой сурьме.

Это последнее положение приобретает особую актуальность при применении так называемой „пятисернистой сурьмы“ (немецкое название — Goldschwefel) в практике резиновых заводов.

Именно с рассматриваемой точки зрения устойчивость такого раствора должна зависеть от температуры и несомненно времени, что в действительности и наблюдается.

Так, по нашим опытам, четыре образца торговой „пятисернистой сурьмы“ были подвергнуты для определения свободной серы холодному (при температуре лаборатории, о чем см. ниже в методах испытания) экстрагированию сероуглеродом до и после их нагревания в течение 1 часа при  $160^\circ \text{C}$ . Результат был следующий:

	Образец I в %	Образец II в %	Образец III в %	Образец IV в %
Содержание <sup>1)</sup> „ $\text{Sb}_2\text{S}_5$ “ . . .	17,33	16,52	52,57	51,57
Свободная <sup>2)</sup> S до нагревания	7,70	6,85	7,11	7,03
„ после нагревания	9,87	9,72	11,11	10,54

L. M. Currie приводит сводки целой серии опытов как с чистой, как он считает, пятисернистой сурьмой, по-

<sup>1)</sup> Вычислено согласно описанному ниже способу анализа.

<sup>2)</sup> Т. е. экстрагируемая из пигмента растворителями серы: сероуглеродом, ацетоном, хлороформом и пр.



лученной по способу Вунсена, так и с сернистыми соединениями сурьмы, полученными подкислением растворов сульфосурьмянокислого натрия. Во всех этих опытах влияние температуры и времени на образование свободной серы сказалось совершенно отчетливо.

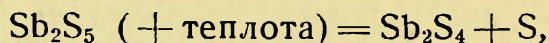
Из своих многочисленных опытов в указанном направлении Л. М. Currie делает вывод, что твердые растворы четырехсернистой сурьмы в сере устойчивы до температур, несколько превышающих  $100^{\circ}\text{C}$ , при  $105-108^{\circ}\text{C}$  разложение происходит медленно, при температурах не выше  $112-115^{\circ}\text{C}$  разложение происходит очень быстро, завершаясь при  $150^{\circ}$  даже в продолжение немногих часов.

Итак, по Currie:

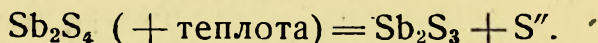
„Твердые растворы, повидимому, разлагаются легко, образуя серу и четырехсернистую сурьму, как отдельные фазы, а этот тетрасульфид разлагается при  $115-120^{\circ}\text{C}$ .

Главные реакции, имеющие место, когда пентисернистые соединения сурьмы подвергаются нагреванию, повидимому следующие:

При температурах приблизительно до  $110^{\circ}$



От температур около  $110^{\circ}$  до  $150^{\circ}$



Логические выводы из цитируемой работы в плоскости применения в резиновой промышленности торговых сортов „пентисернистой сурьмы“ напрашиваются сами собой.

Упомянутые опыты F. Kirchhoffa и L. Currie показывают, что стойкость рассматриваемого твердого раствора находится в зависимости от температуры и времени. Оба эти фактора, температура и время, в процессе изготовления торгового продукта во время пребывания его в подсобных мастерских (меловых) резиновых заводов, а также в вальцовках при крашении, подвержены изменениям, что и вызвало замечание Б. Леффа: „присутствие высших сульфидов вносит некоторую неопределенность в состав рецепта смеси в отношении количества реагирующей с каучуком серы во время вулканизации...“<sup>1)</sup>

Отмечаемое Л. Currie медленное разложение системы  $\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{S}$  в определенном интервале температуры захватывает именно те температуры, выше которых вулканизация в пару обычно не подымается. Отмечаемое тем же автором время (см. выше: при  $150^{\circ}\text{C}$  разложение завершается в продолжение немногих часов) также не подходит к времени, употребляемому на вулканизацию смесей, содержащих

<sup>1)</sup> Б. Лефф. Химия каучука, стр. 156, 1930.



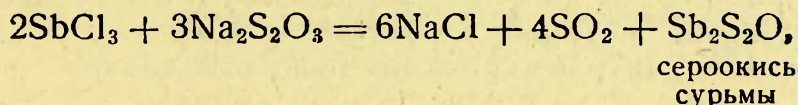
„пятисернистую сурьму“, в технических и пневматических мастерских резиновых заводов.

Этим должно объясняться то, что в поставленных проф. Б. В. Бызовым опытах вулканизации одной „пятисернистой сурьмой“, лишенной свободной серы, без добавления серы никакой вулканизации в обычных условиях не произошло <sup>1)</sup>).

Равным образом те недоразумения, которые иногда возникают при вулканизации смесей с „пятисернистой сурьмой“, находят, по нашему мнению, удовлетворительное объяснение именно в различной стойкости находящегося в пигменте твердого раствора  $\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{S}$ .

### Трехсернистая сурьма

Трехсернистая сурьма,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , пигмент интенсивно пунцового цвета, получается при кипячении или треххлористой сурьмы или виннокислой антимонокалиевой соли (т. наз. рвотного камня) с гипосульфитом. Согласно принятой в аналитической химии реакции, при этом получается сероокись сурьмы красного цвета:



Эта реакция также подвергалась неоднократному изучению, при чем мнения исследователей относительно состава продуктов реакции несколько расходятся между собой. Так, Fehling <sup>2)</sup> указывает на образование оксисульфида (типа согласно приведенной реакции), von Szilagui <sup>3)</sup> утверждает, что на ряду с упомянутым продуктом может образоваться некоторое количество пятисернистой сурьмы. Наконец, Baubigny <sup>4)</sup>, Dammer <sup>5)</sup> и знаменитая книга Gmelin-Kraut <sup>6)</sup> говорят об образовании лишь трехсернистой сурьмы. По исследованиям L. M. Currie, продукт, получающийся вышеописанным образом, не содержит ни пятисернистой сурьмы, ни оксисульфида, а представляет собою лишь трехсернистую сурьму и серу. L. Currie также замечает, что указаний на образование при этом какого-либо твердого раствора не имеется.

<sup>1)</sup> См. примечание (3) проф. Б. В. Бызова там же. Также Б. В. Бызов и З. Н. Хлесткина. Состав сернистой сурьмы и влияние ее на горячую вулканизацию. Журн. Рез. Пр. 1929 г. № 10 — 11, стр. 508.

<sup>2)</sup> Neues Handwörterbuch Chem. 1,686 (1874).

<sup>3)</sup> Ztschr. anorg. allgem. Chem. 113,69 (1920).

<sup>4)</sup> Compt. rend. 119,687 (1894).

<sup>5)</sup> Dammer. Handbuch anorg. Chem. 4,341 (1903).

<sup>6)</sup> Gmelin-Kraut. Handbuch anorg. Chem. 3, II 703 (1908). Эта литература цитирована по вышеупомянутой работе L. M. Currie.



Отнюдь, конечно, не исключается, что в фабричном продукте все перечисленные соединения могут совместно присутствовать, что обычно и имеет место. В зависимости от концентрации кислоты, температуры и времени сушки в заводском масштабе могут быть получены пигменты любого состава. По заявлению одной германской фирмы, она может поставлять продукт, состоящий на 100% из  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ . Мы не имели в своих руках такого продукта, почему не можем высказаться об его истинном составе.

Весьма возможно, что учение о „бертолидах“, столь успешно развиваемое акад. Н. С. Курнаковым<sup>1)</sup>, сможет установить природу и фазы превращения рассматриваемых пигментов.

Очень интересная картина появляется при микроскопировании препаратов сернистой сурьмы в отраженном свете. В статье Н. Pohle, (Kolloidchemische Vorgänge während der Hezcvulkanisation)<sup>2)</sup> помещены прекрасные цветные микрофотографии трех- и пентисернистой сурьмы, из которых видно ультрамикроскопическое строение частиц пентисернистой и значительно более грубо дисперсное строение трехсернистой сурьмы. Именно—первая дает на темном фоне, ничего общего не имеющем с золотисто-желтым цветом пигмента, светящиеся голубые и зеленые точки, характерные для ультрамикроскопических величин; трехсернистая же сурьма представляет собой крупные хлопьевидные агрегаты темнопунцового цвета, т. е. цвета самого пигмента.

**Значение в резиновой промышленности.** По некоторым литературным указаниям<sup>3)</sup>, за границей оказывается все большее предпочтение трехсернистой сурьме, повидимому вследствие ее более определенного химического состава<sup>4)</sup>. Кроме того, некоторые авторы<sup>5)</sup> считают, что она менее задерживает вулканизацию, чем „пентисернистая“. С другой стороны, работа Б. В. Бызова и З. Н. Хлесткиной<sup>6)</sup> показала, что трехсернистая сурьма дает более слабые вулканизаты. Это последнее положение представляется более вероятным уже хотя бы потому, что „пентисернистая“ сурьма более тонка, чем трехсернистая, смачиваемость же обоих сортов каучуком вероятно одинакова.

Итак пигменты сернистой сурьмы, кроме своих красящих, а благодаря присутствию свободной серы также вул-

<sup>1)</sup> См. акад. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ НХТИ НТУ ВСНХ Ленинград. 1928; также его статью „Растворы и сплавы“ во II томе „Основы химии“ Д. И. Менделеева, посл. изд. ГИЗ, 1928 г.

<sup>2)</sup> Koll. Zeitschrift, май 1926. XXXIX т., вып. I, 1.

<sup>3)</sup> См. Norris. Ind. Rub. World, V — 1928, 56.

<sup>4)</sup> Б. Лефф. Химия каучука, 1930, стр. 156.

<sup>5)</sup> W. Esch. Taschenbuch für Gummitechniker, 1928.

<sup>6)</sup> Ж. Рез. Пр. № 10—11, 1929, стр. 512.



канизирующих свойств, несомненно, в виду своей высокой тонкости и хорошей смачиваемости каучуком обладают и усиливающими свойствами.

**Технические условия** на сернистую сурьму, применяемую в нашей резиновой промышленности, подразделяют ее на три сорта, которые должны удовлетворять нижеследующим нормам:

	$Sb_2S_5$	$Sb_2S_3$	Сво- бодн. S	Влага	Зола	Водная вытяжка
	в п р о ц е н т а х					
Сурьма пятисер- нистая золоти- стая . . . . .	ок. 60	ок. 30	6—8	не б. 2	не б. 2	ней- тральна
Сурьма трехсер- нистая:						
пунцовая I тип.	не б. 3	не м. 90	2	" 2	" 4	
" II "	" 15	" 70	10	" 2	" 4	

**Методы испытания.** При нагревании пятисернистой сурьмы в течение 1 часа при  $160^{\circ}C$  допускается лишь слабое потемнение.

**Влага** определяется высушиванием навески в 2—3 г при  $105^{\circ}C$  в течение 3 часов.

**Зола** определяется следующим образом. Навеска в 1 г вещества помещается в достаточной емкости фарфоровый тигель, где перемешивается с 3 г (отвешенными на технических весах) не содержащего нелетучих составных частей <sup>1)</sup> хлористого аммония.

Тигель со смесью нагревают на голом огне до прекращения выделения густых белых паров, под конец короткое время сильно прокаливают и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Перед взвешиванием нужно обратить внимание на верхний край внутренней поверхности тигля: не покрыта ли она белоснежным матовым налетом возогнавшейся трехокси сурьмы; в положительном случае по охлаждении тигля этот налет следует обсыпать хлористым аммонием и вновь прокалить. Описанное определение золы основано на том, что все соединения сурьмы при прокаливании с хлористым аммонием дают летучую хлористую сурьму, которая при прокаливании и удаляется.

Таким образом „золой“ в торговых сортах сернистой сурьмы называются нелетучие при прокаливании с хлори-

<sup>1)</sup> Если такового не имеется, то содержание нелетучей части должно быть предварительно количественно определено.



стым аммонием примеси. Удаляются при вышеописанном прокаливании: влага, свободная сера и все соединения сурьмы; остается „зола“, состоящая преимущественно из гипса и соединений кремния и железа. Все эти последние вещества при прокаливании, конечно, также претерпевают некоторые изменения.

Свободная сера определяется путем настаивания навески в 2—3 г краски при частом встряхивании, с свежеперегнаным сероуглеродом при комнатной температуре в продолжение трех часов.

Это настаивание удобно производить в конической (эрленмейеровской) колбе. Сероуглеродный раствор декантируют через сухой бумажный фильтр в точно взвешенную колбу Эрленмейера, экстрагируемое вещество и фильтр несколько раз промывают сероуглеродом, после чего сероуглерод из фильтрата отгоняют через холодильник, помещая колбу в нагретую до 60—70°C воду. После отгонки сероуглерода колбу с оставшейся в ней серой высушивают в термостате при 70—75°C, еще теплую осторожно продувают воздухом при помощи резиновой груши, охлаждают и взвешивают. Привес равен весу свободной серы.

Потеря при прокаливании в токе углекислого газа производится для вычисления содержания в краске собственно пентасернистой сурьмы. Для определения этой потери при прокаливании поступают следующим образом. Навеску краски в 0,3—0,5 г берут в фарфоровой лодочке, употребляемой при элементарном органическом анализе. Лодочка конечно предварительно должна быть прокалена до постоянного веса. Лодочку с навеской вдвигают в трубку тугоплавкого стекла, диаметром около 2 см и длиною 21—23 см. Один из концов этой трубки круто оттянут, сужаясь до диаметра 1—2 мм, в другой вставляется резиновая пробка с пропущенной сквозь нее короткой стеклянной трубкой. Эта последняя соединена резиновой трубкой с склянкой Тищенко, содержащей концентр. серную кислоту, а склянка Тищенко, в свою очередь, соединена с аппаратом Киппа или газометром, подающим струю углекислого газа. Лодочку вдвигают в трубку так, чтобы она на 2—3 см не доходила до оттянутого конца трубки.

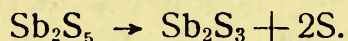
Когда прибор собран и лодочка с навеской пигмента вдвинута в трубку, из последней вытесняют воздух, пропуская минут 10 углекислый газ, скорость которого регулируют так, чтобы через склянку Тищенко проходило в 1 сек. 1—2 пузырька газа; эту скорость поддерживают в продолжение всего опыта.

По истечении указанных 10 минут, не прерывая тока углекислого газа, начинают прогревать трубку, захватывая



ту ее часть, где расположена лодочка, сильным пламенем газовой горелки. При этом можно наблюдать постепенное потемнение порошка и возгонку свободной серы. Наконец содержимое лодочки быстро превращается в порошок цвета графита. Накаливание путем непрерывного движения горелкой продолжают до полного прекращения выделения горючих паров серы из оттянутого конца трубки, возгон серы в трубке должен совершенно исчезнуть. По окончании прокаливания лодочку оставляют в трубке охлаждаться в том же непрерываемом токе  $\text{CO}_2$ ; по охлаждении, выдержав в эксикаторе в весовой комнате минут 15—20, взвешивают. Расчет производится следующим образом.

При прокаливании вышеописанным образом теряются: влага, свободная сера и два атома серы из каждой молекулы пентасернистой сурьмы, которая при прокаливании переходит в видоизменение графитового цвета трехсернистой сурьмы<sup>1)</sup>:



Таким образом, если из общей потери при прокаливании вычесть часть, падающую на влагу и свободную серу, то разность будет представлять собою как-раз ту серу, которая выделяется только из пентасернистой сурьмы, и тогда по пропорции:

2S, или 32,07· весов. части, соответствуют  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , или 403,95 вес. ч.

[% потери и  $\text{CO}_2$ —(% влаги + % своб. S)] соответствуют x %  $\text{Sb}_2\text{S}_5$

можно вычислить процентное содержание  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , которое и будет равно:

$$\% \text{Sb}_2\text{S}_5 = [\% \text{потери в } \text{CO}_2 - (\% \text{ влаги} + \text{свободной S})] \cdot \frac{\text{Sb}_2\text{S}_5}{2\text{S}} \text{ } ^2).$$

Количество трехсернистой сурьмы в пигменте вычисляется по разности:

$$\% \text{Sb}_2\text{S}_5 = 100 - (\% \text{Sb}_2\text{S}_5 + \% \text{ влаги} + \% \text{ свободн. S} + \% \text{ золы}).$$

Для испытания на потемнение при нагревании насыпают около четверти пробирки краской, погружают пробирку немного глубже, чем насыпанная часть, в масляную или глицериновую баню<sup>3)</sup>, нагревают последнюю до  $160^\circ \text{C}$  и, помешивая мешалкой, поддерживают эту температуру

<sup>1)</sup> В эту же модификацию переходит и имевшаяся уже в пигменте трехсернистая сурьма, но вес ее при прокаливании в струе  $\text{CO}_2$ , конечно, не меняется.

<sup>2)</sup>  $\frac{\text{Sb}_2\text{S}_5}{2\text{S}} = \frac{403,95}{63,14} = 6,3.$

<sup>3)</sup> Масло или глицерин, в особенности в неопытных руках, следует предпочесть крепкой серной кислоте.



в течение часа. После этого краску высыпают на стеклянную или фарфоровую пластинку рядом с таким же приблизительно количеством краски, не подвергавшейся нагреванию, и уминают оба образца шпателем или надавливают стеклянной же пластинкой так, чтобы оба образца слились: тогда на границе их соприкосновения резко видна разница в их оттенках.

Результаты этого испытания не могут считаться безусловными, так как бывает, что совершенно потемневший при опыте образец вовсе не темнеет при вулканизации. Несомненно однако, что такие явления стоят в связи с выше-рассмотренным вопросом о стойкости твердых растворов  $\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{S}$ . Соответствующие исследования произведены пока не были.

Реакция водной вытяжки. Некоторое количество краски взбалтывают с имеющей комнатную температуру дистиллированной водой и испытывают реакцию водной вытяжки фиолетовой лакмусовой бумажкой.

### Киноварь ртутная

Киноварь ртутная представляет собою великолепную пунцово-красную краску меняющихся оттенков, часто очень ярких и сочных тонов. На свету обладает способностью бледнеть. По химическому составу это—сернистая ртуть,  $\text{HgS}$ . Известны модификации: красная, кристаллическая ромбоэдрической системы и две черных, одна кристаллическая правильной (кубической) системы и другая аморфная. Как краска имеет значение только красная модификация. Долгое время для этой цели служила природная киноварь; теперь она полностью уступила свое место искусственной.

Искусственная киноварь может быть получена двумя путями: сухим и мокрым.

Сухой способ состоит в возгонке тесной смеси ртути и серы, взятых в количествах, пропорциональных их атомным весам, согласно формуле  $\text{HgS}$ , требующей на 200,61 весовых частей ртути 32,06 весовых частей серы. При растирании серы с ртутью прямо получается черная сернистая ртуть, при нагревании последней возгоняется красная модификация в виде игольчатых кристаллов. Эти кристаллы размалывают с водой, обрабатывают продукт размол водным раствором щелочи или поташа для удаления избытка серы и высушивают. Чем тоньше размол, тем светлее и ярче цвет готового продукта. Полученная таким способом краска часто содержит незначительное количество примесей соединений железа, свободной ртути и серы.

При обычном мокром способе получения сернистой ртути, т. е. при пропускании сероводорода в кислые



растворы солей ртути, всегда выделяется аморфная черная сернистая ртуть; если эту последнюю подвергать продолжительному действию многосернистого аммония, то она переходит в красную модификацию.

Д. И. Менделеев упоминает<sup>1)</sup> о следующем применении в технике способе производства киноvari мокрым путем: по возможности однородную смесь ртути и серы обливают водным раствором едкого кали и смесь нагревают до 50° Ц несколько часов; при этом выделяется красная сернистая ртуть.

Сущность этого процесса, по Д. И. Менделееву, состоит в том, что „первоначально образуется растворимое в воде соединение  $K_2HgS_2$ , способное выделяться в виде бесцветных, шелковистых игл, растворяющихся в едком кали, но разлагаемых водою. Этот раствор при 50° (может быть, притягивая из воздуха кислород) выделяет медленно  $HgS$  в кристаллическом виде“.

**Фальсификация и примеси.** Киноварь обладает настолько высокой кроющей и красящей способностью, что, согласно проф. А. М. Бочвару<sup>2)</sup>, может выдержать до 30% примесей (барита или сурика) без заметного ухудшения качества. Эти же вещества, а также гипс, мел, каолин, нашатырь и пр. служат для фальсификации киноvari.

В виду дороговизны киноvari, ее пытаются, и не без успеха для некоторых целей, заменить искусственно приготовленными красками, вовсе не содержащими сернистой ртути. К этим суррогатам относится, например, так называемая „антикиноварь“. Состоит она обычно из свинцовых белил, подкрашенных эозином или другими органическими красками. Вместо свинцовых белил пользуются также баритом, каолином, мелом, гипсом и пр. Такие суррогаты киноvari ничем почти не отличаются по виду от настоящей киноvari, не обладают конечно ее красящей и кроющей способностью и резко отличаются от нее своими удельным весом, стойкостью и химическими свойствами.

**Применение.** В резиновой промышленности киноварь, в виду дороговизны ее, применяется только там, где другие краски не выдерживают без изменения высокой температуры обработки и присутствия больших количеств серы, сюда относится цветной эбонит<sup>3)</sup> и так называемый дентолит—пластины для зубных протез: искусственного неба

<sup>1)</sup> См. „Основы химии“ 9-е изд. ГИЗ'а, 1928, II том, стр. 383; там же указаны пропорции реагирующих исходных веществ и концентрации растворов.

<sup>2)</sup> См. „Товароведение. Петрова и Церевитинова, 1927, т. I, стр. 360.

<sup>3)</sup> Для эбонита некоторые исследователи рекомендуют применение в качестве красной краски гематита, это так наз. кровавик—натуральная железная руда, обладающая хорошим цветом и достаточной чистотой.



и десен. Применение киновари в последнем случае обусловливается ее полной нерастворимостью в щелочах и кислотах<sup>1)</sup>, а также неизменяемостью под действием желудочного сока и слюны; киноварь таким образом в противоположность всем остальным соединениям ртути, не ядовита.

„Антикиноварь“ находит применение для штампов, которые ставят на резиновые изделия.

**Технические условия** на киноварь ртутную, употребляемую в резиновых смесях, следующие: влаги не более 0,5%, нелетучего остатка (зола), не более 1,5%, удельный вес около 8, спиртовая и эфирная вытяжки не должны окрашиваться.

Рыхлость киновари обычно около 2,61.

Влага определяется высушиванием навески около 3 г в течение 1 часа при 105° Ц.

Нелетучий остаток определяется прокаливанием 1 г краски в фарфоровом тигле до постоянного веса.

Наличие в краске металлической ртути, а также примесь нашатыря или летучих органических соединений этим способом определить конечно нельзя.

Для обнаружения металлической ртути краску обрабатывают крепким раствором (1:1) сернистого калия: зольные части и металлическая ртуть при этом не растворяются.

Нашатырь можно обнаружить в водной вытяжке, а также по понижению удельного веса.

Удельный вес киновари определяется при помощи пикнометра в водной или спиртовой среде, как описано в разделе о барите.

Спиртовая и эфирная вытяжки производятся путем встряхивания краски в двух пробирках: в одной со спиртом, в другой с эфиром. Когда краска после встряхивания осядет на дно, слой спирта или эфира над ней должен оставаться совершенно бесцветным.

Красящая способность. Так как киноварь обладает способностью бледнеть или „линять“ на свету и так как в зависимости от степени измельчения цвет и тон краски колеблются в весьма широких пределах, то необходимо сравнить в этом отношении образец поступающей партии с образцом, принятым на заводе в качестве стандартного.

Это сравнение производится следующим образом. В фарфоровой чашке пестиком тщательно растирают 1 г киновари, 15 г свинцовых белил, 15 см<sup>3</sup> льняного масла или олифы; в такой же пропорции готовят образец стандартной киновари. Все отвешивается на технических весах. Оба образца накладывают кистью на стекло рядом и сравнивают по цвету и на просвет.

<sup>1)</sup> Сернистая ртуть растворяется в царской водке, концентрированной азотной кислоте при продолжительном кипячении и в сернистом калии.



## Мумия и железный сурик

Мумией называется природная железоокисная краска, преимущественно ярко- и темнокрасного цвета. Сюда же относится и железный сурик. Нужно сказать, что номенклатура этого рода красок довольно произвольная и не твердо установлена. Так некоторые авторы <sup>1)</sup> относят к сурикам краски с высоким содержанием окиси железа (около 60%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и выше), в то же время краска, добываемая в Криворожском районе и содержащая обычно выше 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , известна под именем криворожской мумии. Общесоюзный стандарт (ОСТ 230) называет железным сухим природным суриком краску с содержанием окиси железа не менее 75%. На природную мумию стандарта пока нет; существующий же ОСТ 279 предусматривает мумию искусственную с содержанием окиси железа не менее 20% для светлой и 35% для темной. Таким образом главное отличие мумии от железного сурика собственно в цвете: последний кирпично-красного цвета. В нижеследующей таблице приведены анализы <sup>2)</sup> образцов мумии и суриков Криворожских месторождений.

Образцы	Мумия в %	Сурик В в %	Сурик Н. П. в %
Влага . . . . .	0,74	0,56	0,53
Потеря при прокаливании .	6,20	3,30	1,94
Нерастворимое в соляной кислоте . . . . .	57,37	20,0	24,02
$\text{SiO}_2$ . . . . .	37,00	не опред.	не опред.
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	35,50	75,08	71,87
Мп, Са, Mg, $\text{CO}_2$ . . . . .	нет	нет	нет

С другой стороны, многие образцы криворожских мумий, как выше упомянуто, содержат не менее 75% окиси железа.

Природная земляная мумия содержит железо главным образом в виде окиси или гидрата окиси.

Сопутствующими веществами в природной мумии являются глинистые вещества, бокситы, соединения кальция (гипс), магнезия, иногда марганца и др.

<sup>1)</sup> См. Товароведение Петрова и Церевитинова, 1927, т. 1. стр. 358.

<sup>2)</sup> По данным Центральной лаборатории завода „Кр. Треугольник“.



**Обработка** природной краски та же, что и охры, однако в виду отсутствия особого внимания к этому делу стандартной однородной мумии, как и охры, у нас в Союзе не имеется, так что резиновая промышленность все больше и больше отходит от железных красок, оставляя их лишь для таких изделий, которые мало чувствительны к неоднородности и непостоянным качествам ингредиентов. Сюда относятся, например, паранитовые плиты, консервные кольца и т. п. Равным образом мумия сохраняет еще свое значение как пудра, в которой вулканизуются некоторые изделия.

Характерной особенностью железных красок является их неспособность темнеть при вулканизации, так что некоторые из них могут применяться даже для окраски эбонита; сюда относятся, напр., гематит (так наз. „кровавик“) — натуральная железная окись, обладающая, по литературным данным, достаточной чистотой и удовлетворительным цветом.

**Рэд-оксайд.** В Америке специально для резиновой промышленности, вырабатывается краска, представляющая из себя почти 100%-ную окись железа. Получение этой краски, называемой рэд-оксайд, сводится к осаждению аммиаком железа из растворов его окисных солей, прокаливанием гидрата окиси и тончайшим размалыванием полученной  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Различные сорта мумии повидимому в зависимости от содержания окиси железа придают резине нежелательную жесткость.

**Технические условия.** Упомянутый несколько выше общесоюзный стандарт ОСТ 279, как уже отмечено, распространяется на мумию искусственную сухую для малярной техники, состоящую из гипса, глины и окиси железа и получаемую заводской переработкой соединений, содержащих окись железа (колчеданные огарки). В виду высокого содержания гипса, именно до 80% для светлого и до 65% для темного сорта (см. ОСТ 279), такого рода краска не может быть признана желательной для ответственных изделий, поэтому в резиновой промышленности намечены следующие технические условия<sup>1)</sup>, признаваемые желательными для приемки мумии: влаги не более 1%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не менее 75%, потери при прокаливании не более 4%, нерастворимого (в крепкой соляной кислоте) остатка в среднем 16%,  $\text{CaO}$  не более 0,6%,  $\text{MgO}$  не более 0,2%,  $\text{SO}_3$  не более 0,2%, остатка на сите № 100 не более 1%.

В этих технических условиях наличие марганца не оговорено, но по соображениям, высказанным при описании охры, впредь до полного выяснения вопроса о влиянии различных соединений марганца на резину, марганец не следует допускать. Нужно добавить также, что надежных

<sup>1)</sup> Представляющее собой среднее из анализов хороших сортов криво-рожской мумии.



аналитических приемов для определения валентности марганца в тех соединениях, в которых он находится в землистой субстанции краски, также вообще не существует.

**Методы испытания.** Определение влаги и потери при прокаливании производится обычным образом; навески—в первом случае около 3 г, во втором около 0,5 г.

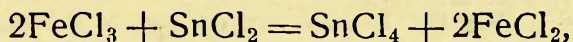
Для определения нерастворимого остатка навеску около 1—1,5 г обрабатывают при кипячении соляной кислотой уд. в. 1,19, разбавляют раствор равным объемом воды и фильтруют нерастворившийся остаток через плотный бумажный фильтр. Остаток промывают сначала 10%-ной соляной кислотой, затем водой до исчезновения в промывных водах реакции на хлор-ион.

Промытый остаток сушат, сжигают вместе с фильтром в фарфоровом или платиновом тигле, прокаливают и взвешивают. Привес тигля, умноженный на 100 и деленный на навеску, дает процентное содержание нерастворимого остатка.

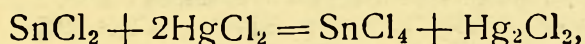
Для определения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  фильтрат и промывные воды от предыдущего определения собирают в мерную колбу на 250  $\text{см}^3$  и доливают раствор водой до метки. Из этого раствора берут пипеткой 50  $\text{см}^3$  (т. е.  $\frac{1}{5}$  часть всего бывшего в навеске железа), восстанавливают  $\text{Fe}^{+++}$  в  $\text{Fe}^{++}$  и титруют децинормальным раствором марганцовокалиевой соли до розового окрашивания, не исчезающего в продолжение 30 секунд.

Упомянутое восстановление трехвалентного железа в двухвалентное можно производить по способу Циммермана, заключающемуся в следующем.

Если к раствору хлорного железа ( $\text{FeCl}_3$ ), каковой в рассматриваемом случае и имеется, прибавить раствор хлористого олова ( $\text{SnCl}_2$ ), то при нагревании трехвалентное железо легко восстанавливается в двухвалентное:



и раствор обесцвечивается. Так как при конце реакции трудно уследить за моментом перехода от очень слабо окрашенного раствора к совершенно бесцветному, то хлористого олова намеренно прибавляют, по возможности, небольшой избыток и так как этот избыток также будет окисляться при последующем титровании марганцовокалиевой солью, то он должен быть предварительно количественно удален, что и достигается прибавлением небольшого количества раствора хлорной ртути (сулемы  $\text{HgCl}_2$ ):



т. е. образуется уже не окисляемое далее хлорное олово, и выпадает белый шелковистый осадок нерастворимой хлористой ртути (каломель,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ).



Кроме того, так как при титровании марганцовокалиевой солью солянокислого раствора хлористого железа окисляется не только двухвалентное железо, но и частично хлористый водород с выделением свободного хлора, и, следовательно, тратится марганцовокалиевой соли больше, чем если бы окислялось только железо, и результат получается преувеличенный, то в титруемый раствор вводят много сернокислого марганца ( $\text{MnSO}_4$ ), так как доказано, что в его присутствии ни малейшего окисления хлористого водорода не происходит <sup>1)</sup>).

Наконец, вследствие того, что конец титрования не может быть вполне отчетливо замечен из-за образующегося желтого цвета хлорного железа ( $\text{FeCl}_2$  переходит при окислении в  $\text{FeCl}_3$ ), по предложению Рейнгардта, к раствору прибавляют достаточное количество фосфорной кислоты, отчего желтая окраска исчезает, и конец титрования переход от бесцветного раствора к окрашенному в слабо-розовый цвет — делается совершенно отчетливым.

Необходимые для рассматриваемого определения реактивы приготавливаются следующим образом:

1. Раствор хлористого олова ( $\text{SnCl}_2$ ): 250 г хлористого олова растворяют в 100  $\text{см}^3$  конц. соляной кислоты (уд. в 1,19) и разбавляют водой до 1 литра.

2. Раствор хлорной ртути ( $\text{HgCl}_2$ ): приготавливают насыщенный раствор самой чистой продажной соли (100 г насыщенного раствора сулемы содержат при 20°C около 7,4 г  $\text{HgCl}_2$  и при 30°C около 8,5 г  $\text{HgCl}_2$ ).

3. Раствор сернокислого марганца ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ): 67 г кристаллического сернокислого марганца растворяют в 500—600  $\text{см}^3$  воды, прибавляют 138  $\text{см}^3$  фосфорной кислоты (уд. в. 1,7) и 130  $\text{см}^3$  концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84), после чего раствор доводят водой до 1 литра.

Определение производится следующим образом. К взятым из мерной колбы (см. выше) 50  $\text{см}^3$  раствора ( $\frac{1}{5}$  навески) прибавляют 10  $\text{см}^3$  концентрированной соляной кислоты (уд. в. 1,19), нагревают до кипения и, убрав горелку, прибавляют по каплям (можно из капельницы, если ее нет — из бюретки) хлористого олова (раствор 1) лишь столько, сколько требуется для обесцвечивания раствора. После этого прибавляют 50—100  $\text{см}^3$  холодной воды, 15—20  $\text{см}^3$  раствора хлорной ртути (раствор 2) и сильно взбалтывают, — образуется белый шелковистый осадок хлористой ртути <sup>2)</sup>. После

<sup>1)</sup> Теоретические подробности этого явления см. Ф. Тредвелл. Курс аналитической химии, т. II, кн. 2, стр. 91—93, ГИЗ, 1927.

<sup>2)</sup> Если раствор хлористого олова прибавляли, тщательно избегая сколько-нибудь значительного избытка его, лишь до отчетливого обесцвечивания раствора, то осадок  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  будет незначительный. По Тредвеллу (loc. cit.), если этот осадок сильно окрашен, особенно в серый цвет определение нужно проделать снова.



взбалтывания к раствору добавляют 150—200  $\text{см}^3$  холодной воды, 6—8  $\text{см}^3$  раствора сернокислого марганца (раствор 3) и титруют децинормальным раствором марганцовокислого калия до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд.

1  $\text{см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,0056 г Fe,  
или 0,0072 „ FeO,  
или 0,0080 „  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>1)</sup>.

Таким образом, если навеска краски была „а“ г и для титрования взята  $\frac{1}{5}$  ее часть, то процентное содержание окиси железа в краске будет:

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,008 \cdot n \cdot 100 \cdot 5}{a},$$

где  $n$  число  $\text{см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , истраченных при титровании.

Для определения содержания  $\text{SO}_3$  из той же мерной колбы, из которой было взято 50  $\text{см}^3$  раствора для определения окиси железа, берут пипеткой 100  $\text{см}^3$  (т. е.  $\frac{2}{5}$  навески) в стакан, емкостью на 300  $\text{см}^3$ , доводят до кипения и в кипящий солянокислый раствор вливают понемногу из небольшого мерного цилиндра или мензурки 2—3  $\text{см}^3$  концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,40), кипятят все 2—3 минуты и, удалив горелку, осаждают гидраты окисей алюминия и железа аммиаком (10—25%-ным), прибавляя последний из капельницы при постоянном помешивании стеклянной палочкой до не исчезающего слабого аммиачного запаха раствора. Закрыв стакан часовым стеклом, дают осадку осесть на дно <sup>2)</sup>, после чего фильтруют и промывают 6—8 раз горячей содержащей азотнокислый аммоний водой <sup>3)</sup>. Собрав в новый стакан фильтрат и промывные воды, прибавляют метилоранж и по каплям разбавленную (1:1) соляную кислоту до перехода желтого цвета раствора в явственно розовый. Доведя этот подкисленный раствор до кипения и не прекращая кипячения, к нему прибавляют кипящий же раствор хлористого бария (5  $\text{см}^3$  обычного лабораторного 10% раствора  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , разбавленных водой до 50  $\text{см}^3$ ). Осадку  $\text{BaSO}_4$  дают отстояться в течение 12 часов, затем фильтруют, декантируя, промывают горячей водой, сначала путем декантации, потом на фильтре

<sup>1)</sup> Точнее: 0,005584 г Fe, 0,007184 г FeO и 0,007984 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

<sup>2)</sup> Осадок гидратов окисей алюминия и железа в нагретой до кипения жидкости поднимается вверх, потому что в нем заключены пузырьки пара, который и увлекает его кверху; при понижении температуры пар превращается в воду, и осадок опускается на дно.

<sup>3)</sup> Если фильтр с осадком сжечь и прокалить, то, вычтя из суммы окислов алюминия и железа найденное раньше содержание окиси железа и умножив на  $\frac{5}{2}$ , получим содержание окиси алюминия в навеске.



до исчезновения в промывных водах реакции на хлор-ион, высушивают, сжигают вместе с фильтром в фарфоровом тигле и прокаливают до полного сгорания угля от фильтра; по охлаждении в эксикаторе взвешивают.

Из полученного веса  $\text{BaSO}_4$  вычисляют содержание  $\text{SO}_3$  и выражают его в процентах.

Определение  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  обычно не производится. Некоторое представление о сумме этих окислов можно получить, если пренебречь вероятным наличием, хотя и в небольшом количестве, соединений щелочных металлов, титана и т. п., если из 100% вычесть сумму %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нерастворимого остатка, потери при прокаливании и  $\text{SO}_3$  т. е.:

$$\%(\text{mCaO}, \text{nMgO}) = 100 - (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{нераств. ост.} + \% \text{пот. при прок.} + \% \text{SO}_3).$$

Качественная проба на присутствие соединений марганца производится по известной реакции Крума, основанной на окислении двухвалентного марганца (а также и высших степеней валентности) в семивалентный, дающий фиолетово-малиновый анион  $\text{MnO}_4'$  при помощи двуокиси свинца в присутствии азотной кислоты; последняя в данном случае в реакцию окисления не входит. Так как образующаяся при этой реакции фиолетово-малиновая марганцовая кислота в присутствии веществ, способных ею окисляться, разрушалась бы и ожидаемого цветного эффекта не получилось бы даже при наличии  $\text{Mn}$ , то эти окисляемые вещества должны быть предварительно удалены.

Это достигается для органических веществ прокаливанием, для неорганических, как-то:  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т. п., действием крепкой серной кислоты. Серная кислота (уд. в. 1,84) однако также не должна быть вводимая в количестве больше 1—2 капель. В виду этих соображений пробу на присутствие марганца производят следующим образом. Щепотку прокаленной мумии (взятой из тигля, в котором производилось определение потери при прокаливании) помещают в сухую чистую пробирку и из капельницы капают на нее (1—2 капли) концентрированной серной кислотой (уд. в. 1,84), после чего пробирку снизу осторожно слегка нагревают, вода над пламенем (не касаясь его) горелки. Время от времени полезно слегка дуть внутрь пробирки. Затем наливают около  $\frac{1}{4}$  пробирки концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,40), всыпают туда же двуокиси свинца ( $\text{PbO}_2$ ) или свинцового сурика ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) на высоту около 2 см, перемешивают все тонкой стеклянной палочкой и осторожно нагревают (но не снизу пробирки, а сбоку) до кипения. После этого разбавляют содержимое пробирки



водой (на  $\frac{3}{4}$  пробирки), вновь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и дают отстояться. В случае наличия в краске соединений марганца жидкость над отстоем окрашивается в розовый или малиновый цвет.

Нужно отметить, что существуют соединения марганца (повидимому некоторые силикаты), которые не разлагаются при вышеописанной обработке и марганец которых может быть обнаружен только после сплавления краски с содой и последующей обработкой, как выше описано.

Отсев определяется, исходя из навески 10—20 г, взятой на технических весах с точностью до 0,1 г. Нужно обращать внимание на свалявшиеся комочки, рассыпающиеся при легком прикосновении рукой, которые не могут считаться „отсевом“. Просеивают при частом энергичном встряхивании. Остаток, не прошедший сквозь сито, тщательно высыпает на глянцевую бумагу, оттуда переносят в тарированную бюксу и взвешивают.

## 4. СИНИЕ КРАСКИ

### Ультрамарин

Под названием ультрамарина известна в настоящее время искусственно приготовляемая краска различных цветов, сложного состава и еще не вполне выясненного строения <sup>1)</sup>. Самый обычный ультрамарин—синий, низшие сорта которого известны всем по применяемой в домашнем хозяйстве синьке, в виде шариков, таблеток или порошка. Далее, хотя и в значительно меньшей степени, известны и находят промышленное применение ультрамарины: красный, зеленый, фиолетовый и розовый, есть еще белый и желтый.

Еще сто с небольшим (до 1828 г.) лет тому назад ультрамарин получали размалыванием и отмучиванием полудрагоценного минерала ляпис-лазури или лазуревых камней. С указанного года начинает быстро расти и развиваться ультрамариновая промышленность, вырабатывающая искусственную краску, ничем не уступающую продукту естественного происхождения по качеству и во много раз превосходящую природный продукт по дешевизне.

В СССР в настоящее время имеются пять заводов ультрамарина, из них самый большой „Республика“ в Ленинграде; шестой строится в Ростове.

**Состав.** Первый количественный анализ природного продукта был произведен в 1806 г. Клеманом и Дезормом

<sup>1</sup> Повидимому это типичный „бертолид“. См. указанные в разделе о сернистой сурьме (стр. 122) статьи акад. Н. С. Курнакова.



и дал следующие результаты, оказавшиеся очень близкими к составу современного искусственного ультрамарина:

Кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) . . . . .	35,8%
Глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) . . . . .	34,8 „
Натрия (Na) . . . . .	23,2 „
Серы (S) . . . . .	3,1 „
Углекислого кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). . . . .	3,1 „
	<hr/> 100,0%

Состав искусственного синего ультрамарина <sup>1)</sup> приблизительно отвечает (для многокремнистого и многосернистого ультрамарина) формуле:  $\text{Si}_6\text{Al}_4\text{Na}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ , в общем же состав его непостоянен (17,3—19,5% Si, 12,5—13,9% Al, 14,2—16, 7% Na; 11,4—15,3% S).

**Производство.** Элементы, входящие в приведенную формулу, вводятся в ультрамариновое производство в виде следующих материалов, являющихся сырьем производства: кремний—в виде инфузорной земли или кварца (последний почти чистый  $\text{SiO}_2$ ), алюминий—в виде каолина, натрий в виде соды и сернокислой соли (сульфата) и сера—в виде сульфата или как таковая.

Существуют различные способы составления смесей перечисленных веществ так, чтобы получить элементы, нужные для производства ультрамарина в должной пропорции. Эти смеси (так назыв. шихта) подвергаются обжигу в тиглях или иногда в муфелях в специальных печах. В зависимости от способа обжига и его длительности, а также времени остывания обожженной массы получают ультрамарины различных цветов. По какому бы способу шихта не составлялась, в нее еще вводится в качестве восстановителя уголь, канифоль или каменноугольный пек (вар). В зависимости же от способа составления шихты получают для синего ультрамарина:

а) так называемый сульфатный ультрамарин, с малым содержанием серы и кремнистых частей, это—малосернистый и малокремнистый ультрамарин, обладающий несколько зеленоватым оттенком и пониженной устойчивостью в кислой среде, и

б) содово-серный ультрамарин—многокремнистый и многосернистый (12—15% серы) с большой красящей способностью, с красноватым оттенком и в зависимости от количества кремнистых добавок в шихте более или менее устойчивый в кислой среде по сравнению с сульфатным.

<sup>1)</sup> Подробности о составе, свойствах и производстве ультрамарина см. Г. Д. Крейцер. Ультрамарин, вып. 1 Справочн. по лакокрасочной промышленности под ред. В. С. Киселева. Ленинград, НХТИ 1930, откуда заимствовано это описание.



Образование синего ультрамарина при обжиге шихты происходит не сразу: сначала получается белый ультрамарин, затем зеленый, наконец синий, а при дальнейшем прокаливании — красный, желтый и, в случае переобжига, белый продукт.

После обжига и остывания ультрамарин подвергают сортировке, что является важной операцией, так как при обжиге, в особенности в муфелях, когда в один муфель загружается около 1 тонны шихты (в тигель же не более 5 кг), не всегда удается достичь равномерного нагрева и последующего окисления воздухом, и среди кусков синего ультрамарина могут попадаться куски, имеющие внутри зеленые, а снаружи белые части.

После сортировки ультрамарин размалывают и промывают водой, так как в этой стадии продукт содержит до 25% растворимых в воде солей, главным образом сернокислого натрия. Промытый продукт загружается в сыром виде в жерновые или шаровые мельницы и перемалывается с добавлением воды. После размолла жидкая краска подвергается отмучиванию, высушиванию и просеиванию.

**Применение и свойства.** Благодаря своей замечательной стойкости на воздухе и на свету, прочности по отношению к мылу и щелочам, а также неядовитости, ультрамарин получил чрезвычайно широкое распространение. Он применяется в бумажном, обойном, печатном деле, в сахарном, крахмальном, текстильном, сургучном и свечном производствах, для производства искусственных камней; в малярном и живописном деле. Наконец ультрамарин находит применение и в резиновом производстве, где кроме потребления синего ультрамарина существует спрос и на розовый, хотя последний у нас повидимому не производится.

К недостаткам ультрамарина следует отнести его чувствительность к кислотам, под действием которых он легко разлагается с выделением сероводорода и серы.

В резиновых смесях ультрамарин применим при горячей вулканизации, холодной же при посредстве полухлористой серы он не выдерживает, так как разлагается образующимся при этом процессе хлористым водородом.

**Технические условия.** Непостоянный, как выше отмечено, состав ультрамарина делает полный количественный анализ его неинтересным с точки зрения технической оценки пригодности для резинового производства. Поэтому с количественной стороны нормируются три специфически важные для резиновой промышленности особенности ультрамарина, могущие варьировать в нем в довольно широких иногда пределах. Это — влажность, свободная сера и растворимые в воде сернокислые соли. Пожалуй, к этим



трем данным следовало бы присоединить четвертое: отсеивание на очень тонком сите (не менее № 150), но здесь мы вновь упираемся в отсутствие стандартных сит. Остальные испытания носят качественный характер и касаются проб на стойкость в кислой среде (а это высший критерий стойкости для ультрамарина) и кроющую способность.

Технические условия на ультрамарин для резиновой промышленности таковы: влаги не более 1%, свободной серы—следы,  $\text{SO}_3$  из водной вытяжки не более 1%, стойкость в нормальном растворе соляной кислоты, кроющая способность не ниже стандарта.

Общесоюзный стандарт (ОСТ 711) касается порядка установления стандартных образцов на ультрамарин сухой и ни технических условий, ни методики испытаний пока не фиксирует.

Влага определяется нагреванием навески около 2—3 г в термостате в течение 3-х часов при 100°C.

Свободная сера обнаруживается предварительной качественной пробой, для чего 1 г краски прокалывают в стеклянной запаянной с одного конца трубке и наблюдают величину возгона серы на холодных частях трубки. Параллельно полезно произвести такое же испытание с тем же количеством стандартного образца. В случае необходимости количественного определения следует прибегать к экстрагированию навески в 2—3 г краски в аппарате Сохслета или Радермахера сероуглеродом или ацетоном.

Растворимые в воде сернокислые соли определяются кипячением навески (около 2 г) с дистиллированной водой, центрифугированием и декантированием раствора через фильтр в стакан емкостью в 250—300 см<sup>3</sup>. Повторив эту операцию три—четыре раза, профильтрованный раствор упаривают до небольшого объема (ок. 80—100 см<sup>3</sup>), подкисляют 2 каплями разбавленной соляной кислоты, нагревают до кипения и, не прекращая его, осаждают 5 см<sup>3</sup> кипящего 10%-ого раствора хлористого бария, разбавленного 50 см<sup>3</sup> воды. Обработав осадок  $\text{BaSO}_4$ , как обычно, перечисляют результат взвешивания на  $\text{SO}_3$  согласно пропорции:

233,5 вес. част.  $\text{BaSO}_4$  соответствуют 80,07 вес. ч.  $\text{SO}_3$   
 „а“ г  $\text{BaSO}_4$  (полученный вес) „ “ х г  $\text{SO}_3$

откуда: 
$$\% \text{SO}_3 = \frac{80,7 \cdot a \cdot 100}{233,5 \cdot \text{навеска}} = \frac{34,29 \cdot a}{\text{навеска}}$$

Стойкость к нормальному раствору соляной кислоты испытывают таким образом. Навеску 0,1 г всыпают в пробирку, наливают туда же 10 см<sup>3</sup> нормального раствора соляной кислоты и встряхивают. Параллельно производят то



же испытание с стандартным образцом испытанной в производстве и заведомо пригодной краски. Изменения, происходящие в цвете той или другой краски, сравнивают в течение часа.

Иногда стойкость в кислой среде испытывается при помощи раствора  $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$  или сернокислого глинозема  $[Al_2(SO_4)_3]$ . Для этого испытания пользуются профильтрованным раствором 100 г одной из этих солей в литре воды. Навеску в 0,1 г краски тщательно взбалтывают в пробирке с 10 см<sup>3</sup> этого раствора; чем медленнее ультрамарин теряет свою окраску, тем стойкость его выше. Испытание это нужно вести также параллельно со стандартным образцом.

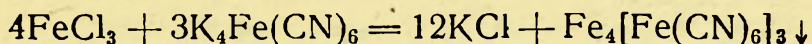
Кроющая способность исследуемого ультрамарина сравнивается с стандартным образцом, растерев ту и другую краски в фарфоровых ступках с маслом по следующему рецепту: 1 г краски, 10 г белил и 10 г льняного масла или олифы.

### Берлинская лазурь

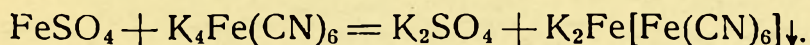
Берлинская лазурь—великолепная чистого синего цвета и глубокого тона краска—имеет еще целый ряд наименований, как то: прусская голубая, стальная синь, милори и т. п.; наиболее чистые сорта ее называются парижской лазурью.

По химическому составу это—соль окиси железа и железистосинеродистоводородной кислоты:  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ . Получается только искусственным путем. Существует два основных способа получения берлинской лазури.

По одному способу соль окиси железа заставляют реагировать с желтой кровяной солью, например:



По другому—действуют на соль закиси железа, железный купорос, той же желтой солью:



Получающийся осадок белого цвета окисляют при помощи хлора, азотной кислоты или хромпика и получают берлинскую лазурь. Второй способ предпочитают, т. е. продукт получается более высокого качества.

Краске дают отстояться 1—2 дня перед прибавлением окислителя; после окисления ее фильтруют, промывают и сушат. В продаже краска обыкновенно встречается в виде кусков, кубиков или иногда порошка. Куски или кубики ее имеют медно-красный отлив.



**Применение.** Берлинская лазурь не выдерживает, в противоположность ультрамарину, горячей вулканизации, но не поддается действию хлористой серы<sup>1)</sup>.

Наши резиновые заводы применяют ее главным образом, если не и ключительно, для раскрашивания наружной стороны изделий: мячей, игрушек и т. п.

Прежние технические условия на берлинскую лазурь были следующие: влаги не более 4%; остатка после прокаливании 59—61 %; нерастворимость в воде; спиртовая и эфирная вытяжки не должны окрашиваться; кроющая способность не ниже стандартного образца, отсутствие меди и крахмала.

Общесоюзный стандарт (ОСТ 474) вместо приведенных выше торговых названий берлинской лазури вводит название: „лазурь малярная сухая“ и различает два вида последней.

1. Лазурь цельная (вместо прежних названий „парижская лазурь“, „милори“), т. е. без посторонних примесей и

2. Лазурь сортовая (вместо „берлинская лазурь“), состоящая из лазури цельной и минеральных примесей нейтрального характера—в виде тяжелого шпата, легкого шпата и глинозема. Лазурь сортовая делится на два сорта: № 1 и № 2.

Технические условия на лазурь малярную сухую, согласно ОСТ 474, следующие:

Физико-химические свойства	Лазурь цельная	Лазурь сортовая	
		№ 1	№ 2
а) Цвет . . . . .	Темносиний, в кусках—с отблеском металлической меди, излом куса раковистый		
б) Действие 2 норм. соляной кислоты . . .	Лазурь не должна менять цвета и окрашивать кислоту.		
в) Действие 2 норм. едкого натра . . . . .	Лазурь разлагается с выпадением красноватого осадка. Раствор щелочи окрашивается в желтый цвет.		
г) Реакция . . . . .	Нейтральная	Нейтральная	Нейтральная
д) Цианистого железа			
Fe(CN) <sub>6</sub> . . . . .	60—73%	30—36,6%	15—18%
е) Экстрадикулярного железа и растворимых солей железа (Fe) . . . . .	17—24%	8,5—12%	4—6%

<sup>1)</sup> См. Б. Леффе. Химия каучука, стр. 158 и примеч. проф. Б. В. Бывова там же.



Продолжение таблицы

Физико-химические свойства	Лазурь цельная	Лазурь сортовая	
		№ 1	№ 2
ж) Растворимых в воде солей не более	3 %	3 %	3 %
з) Гигроскопической влаги не более . . . . .	4 %	4 %	4 %
и) Органических красителей . . . . .	Отсутствие	Отсутствие	
к) Крахмал . . . . .	Отсутствие	Отсутствие	
л) Легкого шпата, тяжелого шпата и глинозема . . . . .	Отсутствие	Не более 50 %	Не более 75 %
м) Интенсивность лазури . . . . .	В соответствии с образцом, устанавливаемым соглашением сторон.		

**Методы испытания.** Для испытания пригодности берлинской лазури для резинового производства обычно вполне достаточны те испытания, которые предусмотрены приведенными выше прежними техническими условиями. Подробная методика, предписываемая ОСТ 474, охватывается на случай предъявления рекламаций и арбитражного анализа.

Влагу определяют, вышивая навеску около 2—3 г тщательно измельченной краски в термостате при 100 °C в течение 2 часов.

Остаток после прокаливания определяют прокаливанием<sup>1)</sup> до красного каления навески 1 г краски в фарфоровом тигле в течение 1 часа.

Нерастворимость в воде проверяется разбалтыванием щепотки краски в пробирке с водой; так же поступают со спиртом и эфиром.

Кроющая способность проверяется, как описано при киновари, параллельно с стандартным образцом. Краски приговяют, растирая 1 г лазури, 10 г цинковых белил и 10 г льняного масла или олифы.

Проба на медь делается с остатком от прокаливания, для чего в тигель остатком приливается концентрированная азотная кислота, которая затем выпаривается на водяной бане; после выпаривания в тигель наливается почти доверху крепкий аммиак (25—30%-ный), и содержимое перемешивается. В случае присутствия меди—жидкость в тигле после отстаивания гидрата окиси железа окрасится в синий или голубой цвет.

Проба на содержание крахмала делается по ОСТ 474. Именно 0,5 г лазури обрабатывают небольшим

<sup>1)</sup> Опыт производят под тягой.



количеством горячей воды, фильтруют, прибавив 2—3 кристаллика химически чистой поваренной соли <sup>1)</sup>, и к фильтрату прибавляют 1—2 капли раствора (примерно 0,1 н.) иода в иодистом калии. Посинение раствора указывает на присутствие крахмала.

## 5. КОРИЧНЕВЫЕ КРАСКИ

### Умбра

Под именем умбры известна коричневая земляная или глинистая краска, обязанная своим цветом окислам и силикатам железа и марганца и часто содержащая торф или бурый уголь.

В испытанных заводами союзной резиновой промышленности образцах различных умбр редко удавалось констатировать наличие марганца, иногда его можно было обнаружить, и то лишь в незначительном количестве, только после сплавления предварительно прокаленной краски с кислой сернокалиевой солью ( $\text{KHSO}_4$ ) в кварцевом или с содой в платиновом тигле. Однако наличие марганца в умбре по видимому совершенно обычно, так как, например, технические условия НКПС предусматривают в ней содержание  $\text{MnO}_2$  не менее 3%. При обычной качественной пробе на марганец с двуокисью свинца или свинцовым суриком и концентрированной азотной кислотой предварительное прокаливание пробы также совершенно необходимо, в виду присутствия органических веществ; равным образом, после прокаливания необходимо нагреть испытываемую щепотку остывшей краски в пробирке с 1—2 каплями (не больше!) концентрированной серной кислоты для удаления  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$  и т. п. веществ, соединения которых могут присутствовать в краске и которые будут разрушать марганцовую кислоту, восстанавливая ее.

Все, что относится к характеру этой краски в плоскости, могущей интересовать резинщика, а также в отношении испытаний, которым необходимо краску подвергнуть, описано подробно в разделе об охре.

Чрезвычайная пестрота испытанных резиновыми заводами Союза умбр, полное отсутствие в них стандартности и однородности материала, даже в одной и той же бочке, а также неизученность влияния красок различного состава на вулканизационные процессы и резину делают невозможным фиксирование каких либо технических условий для этого рода красок.

<sup>1)</sup> Для „отсолки“ краски. См. Ф. Тредвелл. Курс аналитической химии т. I ГИЗ. 1927, стр. 108, сноска 4, также стр. 140.



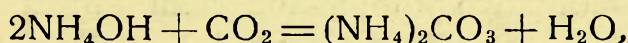
## ГЛАВА V

### ВЕЩЕСТВА СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

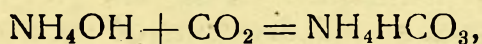
К веществам этой категории можно отнести те, которые или вводятся в смеси со специальной целью—придания резине губчатого строения (резиновые губки), или предназначены для введения внутрь полого резинового изделия до его вулканизации с тем, чтобы во время вулканизации газообразные и парообразные продукты разложения этих специальных веществ заставили бы своим давлением сырую резину заполнить весь рельеф формы, каковое положение и стабилизуется вулканизацией. Сюда относятся мячи и другие игрушки, некоторые предметы из обихода хирургии и гигиены и проч.

#### Углекислый аммоний

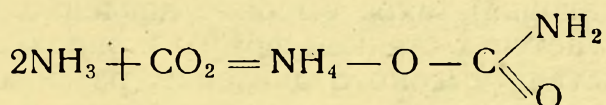
Существует несколько способов получения углеаммонийной соли. Например, в крепкий водный раствор аммиака пропускается углекислый газ:



при чем одновременно получается и кислая соль:

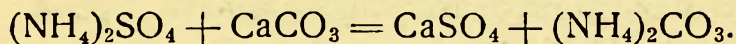


а также и некоторое количество карбаминовокислого аммония:



Продажный углекислый аммоний и представляет собою смесь меняющихся количеств этих трех солей: средней и кислой углеаммонийных и карбаминовоаммонийной.

Другой способ состоит в постепенном нагревании в чугунных ретортах сернокислого аммония с мелом и угольным порошком (для придания пористости смеси):

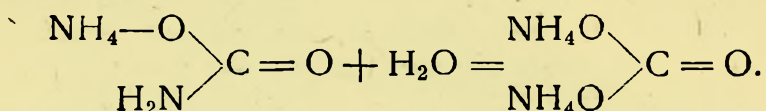


В ретортах образуются конечно аммиак и углекислый газ, которые направляются в особые свинцовые камеры и уже там, охладившись, соединяются с образованием соли, состоящей также из смеси вышеприведенных трех солей. Соль, собранная в камерах, подвергается еще очистке пу-

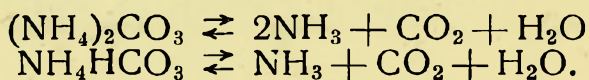


тем возгонки из железных котлов, снабженных свинцовыми шлемами <sup>1)</sup>).

**Свойства.** Углеаммонийная соль разлагается уже при обыкновенной температуре с выделением аммиака и углекислого газа: сильный аммиачный запах соли всем хорошо известен. Кислая соль диссоциирует легче средней. Карбаминовоаммонийная соль около 60°C при присоединении частицы воды, нацело переходит в среднюю углеаммонийную:



Диссоциация этих солей протекает согласно равенствам:



При понижении температуры реакция идет обратно.

Средняя соль содержит 35,4%  $\text{NH}_3$ , кислая—21,5%. Содержание аммиака в продажной соли обычно колеблется в пределах от 28% до 32,5%, а иногда доходит и до 41% и даже несколько выше. Принимая во внимание, что одна молекула карбаминовоаммонийной соли может дать 43,5%  $\text{NH}_3$ , становится понятным такое повышение содержания аммиака.

**Применение** углекислого аммония в резиновой промышленности основано на его способности давать при нагревании газо- и парообразные продукты разложения ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , пары воды), которые и создают внутри изделия (мяч, игрушка, спринцовка) такое высокое давление, что резина плотно прижимается к стенкам формы и заполняет весь ее рельеф. Вследствие высокого давления, развиваемого продуктами разложения соли при температуре вулканизации, нельзя открывать форму тотчас по окончании вулканизации, а необходимо ей дать охладиться, иначе давление разорвет изделие. Вскоре после того, как предметы вынуты из форм, они опадают, становятся вялыми. Происходит это резкое падение давления, вследствие обратной реакции, ведущей при понижении температуры к образованию из продуктов разложения вновь твердой углеаммонийной соли. В результате этого мячи приходится прокалывать, промывать и затем, надувать воздухом.

**Технические условия** на углекислый аммоний, принимаемый для резинового производства, до введения обще-

<sup>1)</sup> Иногда практикуется получение углеаммонийной соли прямым взаимодействием газообразных аммиака и двуокиси углерода с парами воды.

союзного стандарта были следующие: нелетучий остаток не более 0,2%, содержание  $\text{NH}_3$  24—30%, содержание  $\text{CO}_2$  50—55%, при 130°Ц 1 г соли улетучивается в течение 15 минут.

Введенный с 1 апреля 1928 г. общесоюзный стандарт, ОСТ 199, касается углекислого аммония для пищевых целей и предусматривает следующие технические условия:

- а) Внешний вид . . . . . твердые куски чистого белого цвета
- б) Запах . . . . . чисто аммиачный
- в) Содержание аммиака . . не менее 28%
- г) Растворимость . . . . . полная в 5 частях воды
- д) Остаток от прокаливании—не более 0,2%
- е) Посторонние примеси:

- |                                    |               |
|------------------------------------|---------------|
| 1. Соли тяжелых металлов . . . . . | } отсутствуют |
| 2. Соли мышьяка . . . . .          |               |
| 3. Соли кальция . . . . .          |               |
| 4. Соли серной кислоты . . . . .   |               |
| 5. Соли соляной кислоты . . . . .  |               |
| 6. Органические примеси . . . . .  |               |

Принципиальное различие между теми и другими техническими условиями одно: прежние условия фиксировали время улетучивания одного грамма соли при 130°Ц; стандарт не касается вовсе этой стороны вопроса.

Фиксирование времени улетучивания имеет под собою следующие основания. Режим вулканизации смесей, предназначенных для мячей, игрушек и т. п., имеет определенный „напуск“, т. е. время, в течение которого температура должна подниматься до той высоты, при которой происходит вулканизация. Поэтому, если разложение углеаммонийной соли происходит медленнее времени „напуска“, то изделие может завулканизоваться раньше того момента, когда оно смогло бы заполнить весь рельеф формы и таким образом получит довольно бесформенный вид.

С другой стороны, слишком высокая летучесть соли, хотя и безвредна в смысле брака, но сильно повышает содержание аммиака в воздухе мастерских, что тоже нежелательно.

Более или менее быстрое улетучивание углеаммонийной соли зависит от твердости и компактности ее частиц и от влажности. Поэтому, слегка увлажняя медленно улетучивающуюся соль, можно сделать ее быстро улетучивающейся, что и практикуется, но вызывает нарекания на трудность развешивания и таблетирования такой увлажненной соли.

**Методы испытания.** При приемке углеаммонийной соли на резиновые заводы обычно ограничиваются тремя испытаниями, именно: на нелетучий остаток, на содержание аммиака и на время улетучивания 1 г при 130°Ц.



Нелетучий остаток определяется испарением навески в 2—3 г в фарфоровом тигле и прокаливанием остатка, если таковой имеется.

Содержание аммиака определяется по ОСТ 199: взвешивают стаканчик с притертой пробкой, содержащий количество воды, достаточное для растворения навески, после чего быстро всыпают в него 5 г <sup>1)</sup> углекислого аммония и снова взвешивают. Разность этих двух взвешиваний дает вес углекислого аммония. После растворения навеску быстро переводят в мерную колбу на 250 см<sup>3</sup>, стаканчик промывают несколько раз дистиллированной водой, присоединяют эту воду к раствору в колбе и доводят объем жидкости в ней до 250 см<sup>3</sup>.

50 см<sup>3</sup> полученного раствора <sup>2)</sup> помещают в колбу Эрленмейера и титруют 1 н. раствором соляной или серной кислоты в присутствии метилоранжа.

Титрование полезно вести на дневном свете и в присутствии двух контрольных колб, содержащих то же количество воды и индикатора и жидкость которых окрашена: в одной—в желтый, в другой—в оранжево-розоватый цвет, что достигается прибавлением капли н. щелочи и н. кислоты (или 0,5).

1 см <sup>3</sup>	1 н. кислоты	отвечает	0,17031	г NH <sub>3</sub>
1 см <sup>3</sup>	0,5 н.	"	0,0085155	" NH <sub>3</sub>
1 см <sup>3</sup>	0,1 н.	"	0,0017031	" NH <sub>3</sub>

Если навеска *a* г; для титрования было взята  $\frac{1}{5}$  ее часть и истрачено *b* см<sup>3</sup> 0,5 н. кислоты, то содержание аммиака в соли в процентах будет равно:

$$\% \text{ NH}_3 = \frac{0,0085155 \cdot b \cdot 5 \cdot 100}{a}.$$

Время улетучивания определяется следующим образом. Навеску в 1 г соли помещают в сухую и чистую пробирку, а эту последнюю в нагретый до 130°C налитый в химический стакан глицерин. Стакан подогревают на горелке, перемешивают возможно чаще глицерин кольцеобразной мешалкой, наблюдая за постоянством температуры по подвешенному рядом с пробиркой термометру.

### Азотистонатриевая соль (нитрит и нашатырь), хлористый аммоний

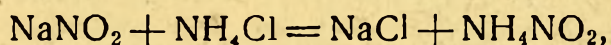
Операции прокалывания мячей, промывания и надувания воздухом отпадают, если вместо углеаммонийной соли

<sup>1)</sup> Удобно предварительно отвесить в другом стаканчике на технических весах.

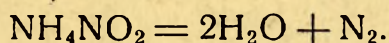
<sup>2)</sup> Т. е.  $\frac{1}{5}$  часть навески. Берется пипеткой.



пользоваться взятой в надлежащей пропорции смесью азотистонатриевой соли и нашатыря. Сущность происходящих здесь процессов заключается в том, что при нагревании упомянутой смеси образуется азотистоаммонийная соль:



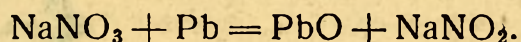
которая тотчас же разлагается на воду и азот



Эта реакция необратима: по охлаждении азот остается как таковой, и количество его, необходимое для надувания мяча, может быть точно рассчитано, исходя из вышеприведенных равенств и принимая во внимание уменьшение давления от перехода воды из парообразного состояния в жидкое и сокращение объема азота, вследствие охлаждения.

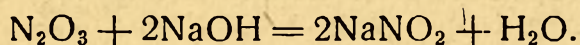
Способ этот требует очень точной дозировки смеси нашатыря и азотистонатриевой соли, а также специальной непроницаемой для азота резины.

**Получение нитрита.** Необходимая для этого способа азотистонатриевая соль, или так называемый нитрит натрия получается сплавлением при  $450^\circ\text{C}$  селитры с свинцом; последний окисляется в окись, а селитра восстанавливается в соль азотистой <sup>1)</sup> кислоты:



Сплав выщелачивают водой и выкристаллизовывают  $\text{NaNO}_2$  из раствора.

Другой способ получения нитрита, вытесняющий описанный, применяется на заводах, добывающих азотную кислоту из воздуха. Способ этот состоит в том, что выходящие из электрической печи горячие газы, содержащие еще не вполне окисленный азот, орошают раствором соды или едкого натра; нитрит натрия образуется по равенству:



**Общесоюзный стандарт, ОСТ 130, на нитрит натрия** (для красочной промышленности) предусматривает следующие технические условия: цвет желтоватый, содержание  $\text{NaNO}_2$  не менее 94%, содержание влаги не более 3%, содержание нерастворимого в воде остатка не более 0,1%.

---

<sup>1)</sup> Соли азотной кислоты по немецкой номенклатуре называются нитратами, а соли азотистой — нитритами.



**Методы испытания.** Содержание нитрита натрия определяется по ОСТ 130; около 5 г нитрита натрия растворяют в мерной колбе, емкостью в 500 см<sup>3</sup>, и доводят водой до метки. Полученный раствор нитрита натрия вливают в чистую, предварительно промытую тем же раствором бюретку, емкостью в 50 см<sup>3</sup>. В эрленмейеровскую колбу, емкостью в 500—700 см<sup>3</sup>, наливают 300—350 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 10 см<sup>3</sup> химически чистой серной кислоты (уд. вес 1,84). Этот раствор подогревают до 60—70° Ц, после чего туда же вводят 2—4 капли 0,1 н. раствора марганцовокислого калия до неисчезающего в течение продолжительного времени слаборозового окрашивания. К приготовленному таким образом кислому раствору, при температуре около 50° Ц приливают 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора марганцовокислого калия и титруют полученный раствор из бюретки приготовленным, как указано выше, раствором нитрита натрия до обесцвечивания содержимого эрленмейеровской колбы. Перед окончанием титрования раствор нитрита натрия приливают медленно, с некоторыми промежутками, по каплям, при энергичном взбалтывании колбы.

1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора KMnO<sub>4</sub> соответствует 0,00345 г NaNO<sub>2</sub>.

Расчет. Если 100 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора перманганата, эквивалентных 0,00345 · 100 = 0,345 г NaNO<sub>2</sub>, потребовали для своего обесцвечивания  $b$  см<sup>3</sup> приготовленного, как выше указано, раствора исследуемого нитрита, то значит в этих  $b$  см<sup>3</sup> и содержится 0,345 г NaNO<sub>2</sub>, а в одном см<sup>3</sup>  $\frac{0,345}{b}$  г NaNO<sub>2</sub>, и в 500 см<sup>3</sup>, в которых была растворена навеска  $\frac{0,345 \cdot 500}{b}$  г NaNO<sub>2</sub>. Таким образом, процентное содержание нитрита будет:

$$\% \text{ NaNO}_2 = \frac{0,345 \cdot 500 \cdot 100}{b \cdot a} = \frac{345 \cdot 50}{b \cdot a},$$

где  $a$  навеска исследуемого нитрита.

Для определения содержания влаги навеску около 5 г нитрита натрия помещают в предварительно высушенный и тарированный стаканчик для взвешивания, с притертой крышкой, диаметром в 5 см. Навеску в стаканчике с открытой крышкой помещают в термостат и высушивают при температуре 100—110° Ц в течение 2 часов.

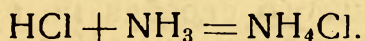
Содержание нерастворимого в воде остатка определяется растворением навески около 15 г нитрита в 50 см<sup>3</sup> воды и фильтрованием этого раствора через предварительно высушенный до постоянного веса фильтр.



По окончании фильтрования фильтр несколько раз промывают горячей водой и высушивают до постоянного веса. Высушивание и взвешивание производят в стаканчике для взвешивания с притертой крышкой; в нем же высушивают и взвешивают фильтр до фильтрования. Если фильтровальная бумага невысокого качества, полезно фильтр до высушивания промыть горячей водой.

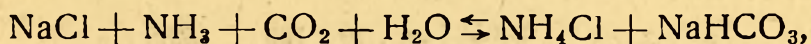
### Нашатырь

Из разнообразных способов получения нашатыря или хлористого аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) можно отметить насыщение соляной кислоты концентрированной газовой водой или прямо аммиаком, отогнанным из этой последней:



Раствор нашатыря упаривают при помощи парового змеевика при  $100^\circ\text{C}$  до насыщения (43,6%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в растворе при  $100^\circ\text{C}$ ). Из этого раствора при охлаждении в течение нескольких дней выкристаллизовывается нашатырь, его отделяют от рассола на центрофугах и высушивают.

Нашатырь также может быть получен при производстве аммиачной соды (по Сольвэ):



если из него при действии извести не выделять вновь аммиак для вовлечения последнего в круговой процесс. Приведенная реакция обратима и идет в сторону образования нашатыря лишь при невысокой, именно около  $30^\circ\text{C}$ , температуре.

Для получения совершенно чистого нашатыря продукт, полученный по одному из вышеописанных способов, подвергается возгонке, сублимации.

В продаже бывает в виде порошка, плиток и кусков, последние представляют собою сублимированный (возогнанный) нашатырь и имеют характерное столбчатое строение.

**Общесоюзный стандарт**, ОСТ 56, касается нашатыря не возогнанного и предусматривает следующие технические условия: содержание  $\text{NH}_4\text{Cl}$  не менее 96%, содержание  $\text{NaCl}$  не более 2%.

**Методы испытания** по ОСТ 56. Содержание  $\text{NaCl}$  определяется, исходя из навески около 3 г. Навеску помещают в платиновый тигель с крышкой и нагревают



на газовой горелке до постоянного веса (полного выделения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Остаток растворяют в дистиллированной воде и сливают в мерную колбу, емкостью в  $100 \text{ см}^3$ .

Отобрав пипеткой  $10 \text{ см}^3$  раствора (т. е. 0,1 часть навески), титруют децинормальным раствором азотнокислого серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), употребляя в качестве индикатора хромовокалиевую соль ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ).

Количество израсходованного при этом раствора уменьшают на  $0,2 \text{ см}^3$ , необходимых на окрашивание раствора.

$1 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  соответствует  $0,00585 \text{ г}$   $\text{NaCl}$ .

Для определения содержания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  навеску нашатыря—около  $5 \text{ г}$ <sup>1)</sup>—растворяют в дистиллированной воде и сливают в мерную колбу, емкостью в  $1000 \text{ см}^3$ , отбирают  $20 \text{ см}^3$  (т. е.  $\frac{1}{50}$  часть навески) и титруют 0,1 н. раствором азотнокислого серебра по предыдущему.

Разность между содержанием хлора, полученным по второму и первому определениям, отвечает содержанию  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в нашатыре.

$1 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  соответствует  $0,00535 \text{ г}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Расчет. Если при первом титровании (для определения  $\text{NaCl}$ ) было израсходовано  $a \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  и для титрования была взята десятая часть навески ( $10 \text{ см}^3$  из  $100 \text{ см}^3$ ), то процентное содержание  $\text{NaCl}$  в исследуемом нашатыре будет:

$$\% \text{ NaCl} = \frac{0,00585 \cdot a \cdot 10 \cdot 100}{\text{навеска}} = \frac{5,85 \cdot a}{\text{навеска}}.$$

Для вычисления на основании последующего титрования содержания  $\text{NH}_4\text{Cl}$  нужно этот результат пересчитать на  $\text{Cl}'$  для чего вместо 0,00585 нужно подставить 0,00355, тогда получим:

$$\% \text{ Cl}' \text{ (связанного с NaCl)} = \frac{3,55 \cdot a}{\text{навеска}}.$$

Если при втором титровании (для определения содержания  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) было израсходовано  $b \text{ см}^3$  0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  и для титрования была взята  $\frac{1}{40}$  второй навески ( $25 \text{ см}^3$  из  $1000 \text{ см}^3$ ), то общее содержание  $\text{Cl}'$ , связанного с  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , выраженное в  $\%$ , будет:

$$\begin{aligned} \% \text{ Cl}' \text{ (связанного с NaCl и NH}_4\text{Cl)} &= \frac{0,00355 \cdot b \cdot 40 \cdot 100}{\text{вторая навеска}} = \\ &= \frac{3,55 \cdot b \cdot 4}{\text{вторая навеска}}. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Так как пипетки обычно делают и имеются в лабораториях на  $25 \text{ см}^3$ , а не на 20, то представляется более удобным брать навеску около  $4 \text{ г}$  и отбирать пипеткой  $25 \text{ см}^3$ , т. е.  $\frac{1}{40}$  часть навески.

Процентное же содержание  $\text{Cl}'$ , связанного только с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , будет равняться разности:

$$\% \text{Cl}' (\text{связанного с } \text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{3,55 \cdot b \cdot 4}{\text{вторая навеска}} - \frac{3,55 \cdot a}{\text{навеска}}.$$

Отсюда легко вычислить процентное содержание  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Именно, так как процентное содержание  $\text{Cl}'$  в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , согласно пропорции:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{на } 53,5 \text{ в. ч. } \text{NH}_4\text{Cl} & \text{приходится} & 35,5 \text{ в. ч. } \text{Cl} \\ \text{" } 100 & \text{"} & \text{"} & \text{"} & x & \text{"} & \text{"} \end{array}$$

$$x = \frac{35,5 \cdot 100}{53,5} = 66,35\%,$$

то, обозначив найденное выше процентное содержание хлора, связанного с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , через  $a\%$ , составляем пропорцию:

$$\begin{array}{ll} 66,35\% \text{ Cl} & \text{дают } 100\% \text{ NH}_4\text{Cl} \\ a\% \text{ Cl} & \text{" } x\% \text{ NH}_4\text{Cl}, \end{array}$$

$$\text{откуда } x = \% \text{ NH}_4\text{Cl} = \frac{100 \cdot a}{66,35}.$$


---



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
Глава I. Вулканизаторы . . . . .	11
√Сера . . . . .	11
Полухлористая сера . . . . .	32
Глава II. Наполнители и подсобные материалы . . . . .	34
Мел . . . . .	35
Барит . . . . .	42
Гипс . . . . .	44
Остальные наполнители . . . . .	45
Каолин . . . . .	46
Тальк . . . . .	53
Молотая слюда . . . . .	58
Инфузорная земля и вещества группы кремнекислоты . . . . .	60
Пемза . . . . .	62
Молотое стекло . . . . .	63
Глава III. Ускорители и активные наполнители . . . . .	64
Общие замечания . . . . .	64
Глет . . . . .	65
Едкий натр . . . . .	71
Известь негашеная . . . . .	75
Сода . . . . .	77
Магнезия жженная (уста) . . . . .	80
Магнезия углекислая (альба) . . . . .	85
Цинковые белила . . . . .	97
Глава IV. Краски . . . . .	98
1. Белые краски . . . . .	98
Литопон . . . . .	96
Титановые белила . . . . .	107
Окись сурьмы . . . . .	178
2. Желтые краски . . . . .	107
Охра . . . . .	113
Цинковая желтая или цинковый крон . . . . .	114
3. Красные краски . . . . .	114
Пятисернистая сурьма . . . . .	121
Трехсернистая сурьма . . . . .	126
Киноварь ртутная . . . . .	129
Мумия и железный сурик . . . . .	135
4. Синие краски . . . . .	135
Ультрамарин . . . . .	139
Берлинская лазурь . . . . .	142
5. Коричневые краски . . . . .	142
Умбра . . . . .	143
Глава V. Вещества специального назначения . . . . .	143
Углекислый аммоний . . . . .	146
Азотистонатриевая соль, хлористый аммоний . . . . .	149
Нашатырь . . . . .	149

Редактор *Е. И. Ду*

Техред. Р. С. Шпиро.

**Ленгорлит № 37857.**

9<sup>1</sup>/<sub>2</sub> M.

**Тир. 5000.**

в наб. 21/v-32 в печ. 29/ix-32/взк. № 800 кол. зн. в печ. л. 45696.

Я типография **ОНТИ** Разъясняющая, 43.

Библиотека







6.

Цена 2 р;  
X 14, 3 (4), 2

№ 04831